

Synthese und Polarographie von Azidiniumsalzen substituierter Chinoline

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Dieter Schelz
aus Schweidnitz/Schlesien

Marburg 1966

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg

Synthese und Polarographie von Azidiniumsalzen substituierter Chinoline

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn



vorgelegt von

Dieter Schelz
aus Schweidnitz/Schlesien

Marburg 1966

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am : 7. 6. 1966

Tag der mündlichen Prüfung am : 2. 7. 1966

Berichterstatter : Dozent Dr. H. Balli

Mitberichterstatter : Prof. Dr. K. Dimroth



Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Allgemeiner und theoretischer Teil	4
Erläuterungen	4
A. Einleitung und Problemstellung	5
B. Die Darstellung der	
2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate	7
1) Vorbemerkungen	7
2) Darstellung der 2-Chlor-6-X-chinoline	8
a) Allgemeine Synthesemöglichkeiten	8
b) Darstellung der	
2-Oxo-1-methyl-6-X-1,2-dihydro-chinoline	
("Chinolone")	9
c) Chlorierung der	
2-Oxo-1-methyl-6-X-1,2-dihydro-chinoline	12
3) Darstellung der	
2-Chlor-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate	13
4) Umsetzung der	
2-Chlor-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate	15
a) Allgemeine Betrachtungen zur Umsetzung mit	
Natriumazid in Methanol	15
b) Darstellung des	
2-Azido-1-äthyl-6-äthoxycarbonyl-chinolinium-	
fluoroborat	17
c) Darstellung des	
6-Nitro-2-azido-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat	18
d) Darstellung des	
2-Azido-6-amino-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat	19
5) Übersicht über die dargestellten	
2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate	19
C. Das polarographische Verhalten der	
2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-kationen	21
Hinweis	21
1) Vorbemerkungen	21
2) Einfluß der Substituenten auf das Halbstufen-	
potential	24
3) Einfluß der Versuchsbedingungen auf das Halb-	
stufenpotential	27

	Seite
a) Tropfzeiteinfluß	27
b) Einfluß der Richtung und Geschwindigkeit des Spannungsvorschubes und der Temperatur	28
c) Milieueinflüsse	28
d) Einfluß der Depolarisatorkonzentration	32
4) Analyse des polarographischen Grenzstromes	35
a) Gesetze der polarographischen Strombegrenzung	35
b) Abhängigkeit des Grenzstromes von der Depolarisatorkonzentration	36
c) Abhängigkeit des Grenzstromes von der Temperatur	38
d) Abhängigkeit des Grenzstromes vom Quecksilberdruck	40
e) Bestimmung der Elektrodenreaktionswertigkeit n	41
5) Analyse der polarographischen Stromspannungskurve	43
a) Die Gleichung der irreversiblen kathodischen Reduktionsstufe	44
b) Ermittlung des Durchtrittsfaktors α	46
c) Beweis der Irreversibilität	49
6) Diskussion des möglichen Mechanismus der Elektrodenreaktion	49
D. Zusammenfassung und Ausblick	51
E. Literaturverzeichnis	53
II. Experimenteller Teil	57
Erläuterungen	57
6-Brom-chinolin	58
Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der	
2-Oxo-1-methyl-6-X-1,2-dihydro-chinoline 11	58
2-Oxo-1-methyl-1,2-dihydro-chinolin 18	59
2-Oxo-1,6-dimethyl-1,2-dihydro-chinolin 19	59
2-Oxo-1-methyl-6-phenyl-1,2-dihydro-chinolin 20	59
2-Oxo-1-methyl-6-äthoxycarbonyl-1,2-dihydro-chinolin 21	60
6-Chlor-2-oxo-1-methyl-1,2-dihydro-chinolin 23	60
6-Brom-2-oxo-1-methyl-1,2-dihydro-chinolin 24	60
6-Nitro-2-oxo-1-methyl-1,2-dihydro-chinolin 22	60

<i>f.</i>	Seite
Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der	
2-Chlor-6-X-chinoline 8	61
2-Chlor-6-methyl-chinolin 25	61
2-Chlor-6-phenyl-chinolin 26	61
2-Chlor-6-äthoxycarbonyl-chinolin 28	62
2-Chlor-6-nitro-chinolin 29	62
2,6-Dichlor-chinolin 30	63
2-Chlor-6-brom-chinolin 31	63
2-Chlor-6-acetamino-chinolin 28	64
Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der	
2-Chlor-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate 32	64
2-Chlor-6-methyl-1-äthyl-chinolinium- fluoroborat 33	65
2-Chlor-1-äthyl-6-phenyl-chinolinium- fluoroborat 34	65
2-Chlor-1-äthyl-6-äthoxycarbonyl-chinolinium- fluoroborat 35	65
2,6-Dichlor-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat	66
2-Chlor-6-nitro-1-äthyl-chinolinium- fluoroborat 36	66
2-Chlor-6-(α -äthoxy-äthyliden-ammonio)- 1-äthyl-chinolinium-bis-fluoroborat 38	67
Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der	
2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate 3	67
Variante der allgemeinen Vorschrift	67
2-Azido-6-methyl-1-äthyl-chinolinium- fluoroborat 51	68
2-Azido-1-äthyl-6-phenyl-chinolinium- fluoroborat 52	68
2-Azido-1-äthyl-6-äthoxycarbonyl-chinolinium- fluoroborat 54	68
2-Azido-6-amino-1-äthyl-chinolinium- fluoroborat 55	69
6-Chlor-2-azido-1-äthyl-chinolinium- fluoroborat 56	69
6-Brom-2-azido-1-äthyl-chinolinium- fluoroborat 57	69

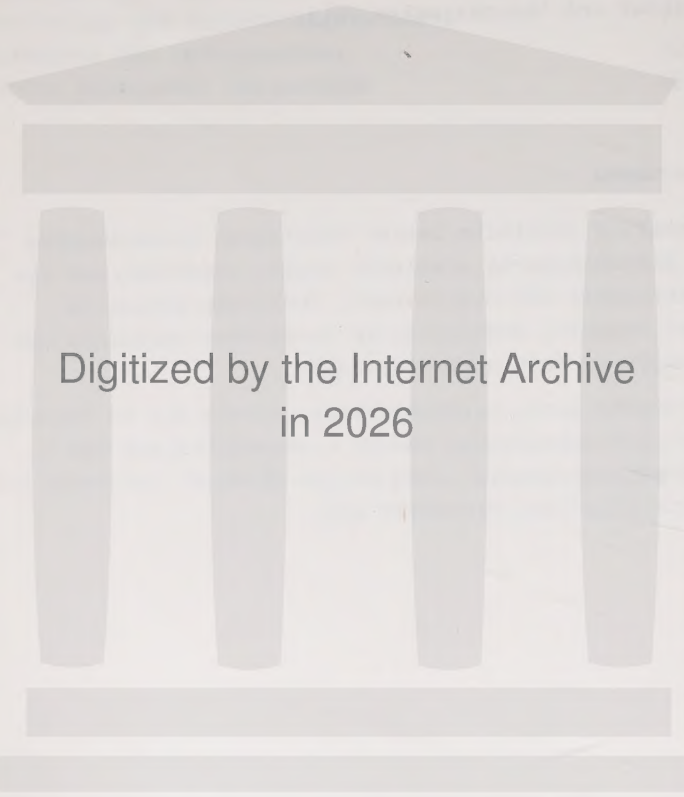
6-Nitro-2-benzoylhydrazono-1-äthyl- 1,2-dihydro-chinolin 42	70
6-Nitro-2-azido-1-äthyl-chinolinium- fluoroborat 44	70
Polarographische Messungen	71
Apparatur	71
Aufnahme der Polarogramme	71
Ermittlung des Halbstufenpotentials	71
Korrektur der Meßergebnisse	72
Puffer konstanter Ionenstärke	72

Allgemeiner und theoretischer Teil

Erläuterungen

Hochgestellte arabische Zahlen bezeichnen Literaturhinweise. Eingeklammerte arabische Zahlen verweisen auf Reaktionsschemata und Gleichungen, arabische Zahlen im Text auf Formeln. Hochgestellte Buchstaben verweisen auf Anmerkungen am Ende eines Kapitels.

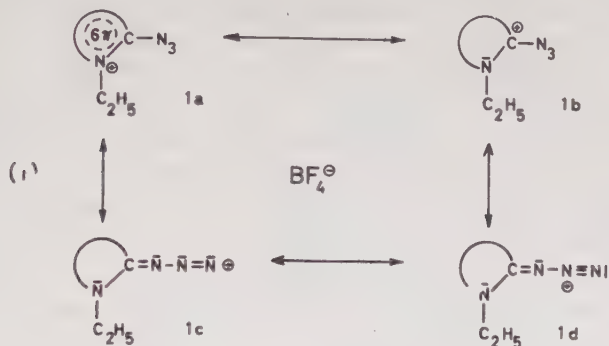
Die Literatur wurde berücksichtigt, soweit sie in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie - einschließlich des 1. und 2. Ergänzungsbandes - und in den Chemical Abstracts bis 1965 einschließlich referiert war.



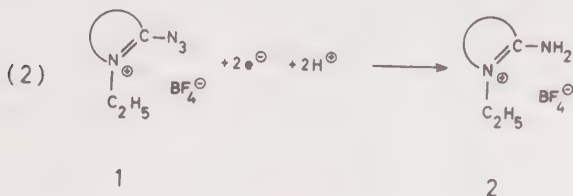
Digitized by the Internet Archive
in 2026

A. Einleitung und Problemstellung.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate 3 gehören in die von H. Balli ¹⁾ entdeckte Klasse der Azidocyclimoniums Salze (Azidiniumsalze, "N-Diazoniumsalze"). Ihre Reaktivität läßt sich aus den Grenzformeln 1 a-d verstehen.

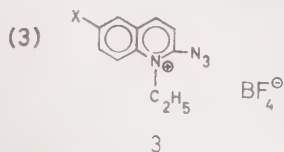


Die Azidiniumsalze reagieren als Elektrophile ambidenten Charakters. Der Angriff des nucleophilen Partners kann dabei entweder auf das Endstickstoffatom oder das der Azidogruppe benachbarte Kohlenstoffatom des Heterocyclus erfolgen. ²⁾ Einen nucleophilen Partner besonderer Art finden Azidiniumsalze in den Elektronen, die ihnen von Reduktionsmitteln oder einer Elektrodenoberfläche angeboten werden. Mit Zinn-II-chlorid, schwefliger Säure und Jodidionen lassen sich die Azidiniumionen unter Stickstoffeliminierung zu heterocyclischen Iminen reduzieren (2). ²⁾



Polarographische Messungen bieten sich als geeignete Methode an, die Reaktionsfähigkeit der Azidiniumionen an einer Elektrodenoberfläche zu untersuchen, wobei durch die Verwendung der tropfenden Quecksilberelektrode die reagierenden Teilchen stets eine frische Oberfläche vorfinden. Die Polarographie hat allgemein gegenüber anderen elektrochemischen Untersuchungsmethoden viele Vorteile. Die Potentiometrie beschränkt sich auf die Messung von Potentialen und setzt das Vorliegen eines reversiblen Redoxsystems voraus. Von der klassischen Elektrolyse unterscheidet sich die Polarographie durch die Art des Stofftransports. Wanderung der Teilchen im elektrischen Feld (Migrationsstrom) ist unerwünscht und wird durch die Verwendung eines Leitelektrolyten unterdrückt. Der gemessene Strom kann eine bestimmte konzentrationsabhängige Größe nicht überschreiten und gibt ein Maß für die Konzentration der reagierenden Teilchen in der Lösung und die Zahl der pro Teilchen an der Elektrodenreaktion beteiligten Elektronen. Die Polarographie gestattet darüber hinaus gewisse Aussagen über den Mechanismus der Elektrodenreaktion.

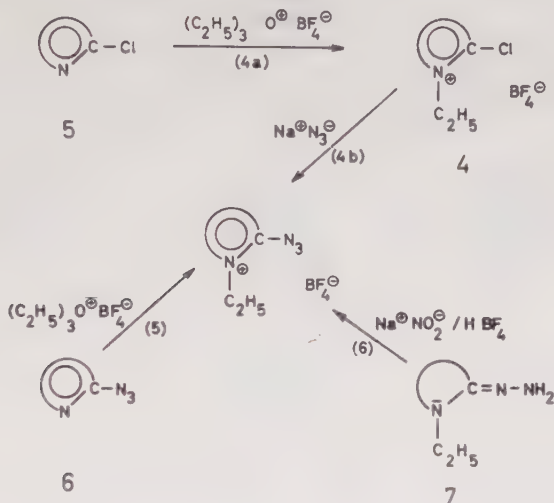
Von den in dieser Arbeit beschriebenen 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroboraten 3 waren 2-Azido-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat und 2-Azido-6-methoxy-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat bereits früher ¹⁾ dargestellt worden. Die Synthese sieben weiterer 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate nach (4) ermöglicht es, den Substituenteneffekt auf die Elektrodenreaktion zu studieren. Eine lineare Beziehung zwischen Substituentenkonstanten und einer für die gegebene Elektrodenreaktion charakteristischen, potentialbezogenen Größe (Halbstufenpotential) wurde erwartet.



B. Die Darstellung der 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate.

1) Vorbemerkungen.

Azidocyclimoniumsalze wurden bisher nach den folgenden Reaktionsschemata (4) ¹⁾, (5) ³⁾ und (6) ⁴⁾ synthetisiert.

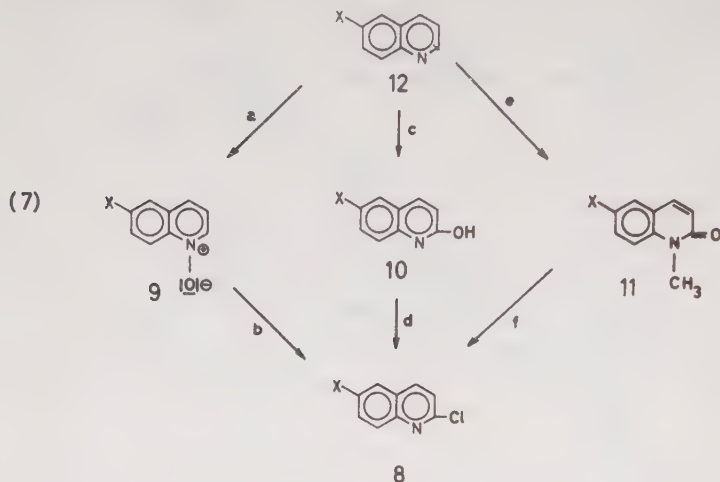


Weg (4) verdient wegen der leichten Zugänglichkeit der Chlorheterocyclen 5 den Vorrang vor (5) und (6) und wurde auch in der vorliegenden Arbeit zur Darstellung der 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate (Chinolin-azidiniumsalze) bevorzugt beschrieben. Abweichungen vom Weg (4) sind durch die vom Substituenten X beeinflusste Reaktivität der Zwischenprodukte bedingt. Da die substituierten 2-Chlor-chinoline wichtige Zwischenprodukte darstellen, die zudem auf einer Vielzahl noch nicht zusammenfassend dargestellter Wege zugänglich sind, soll in dem folgenden Kapitel darüber berichtet werden.

2) Darstellung der 2-Chlor-6-X-chinoline.

a) Allgemeine Synthesemöglichkeiten.

Durch Umsatz einer Sauerstoff-funktion in 1-Stellung oder 2-Stellung eines substituierten Chinolins sind 2-Chlor-6-X-chinoline auf drei Wegen erhältlich:

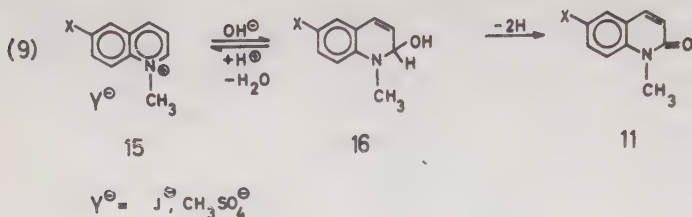


Die zur Synthese der Zwischenprodukte 9, 10 und 11 nach (7) benötigten 6-substituierten Chinolinderivate 12 sind durch Skraup'sche Synthese ⁵⁾, z.T. auch kommerziell gut zugänglich, so daß im Gegensatz zur Synthese 5- bzw. 7-substituierter 2-Chlor-chinoline hier auf die Diskussion anderer Verfahren, etwa des Ringschlusses substituiert Zimtsäuren zu den Carbostyrylen 10 ⁶⁾ ⁷⁾ ⁸⁾ verzichtet werden kann. Neben dem in dieser Arbeit gewählten Weg (7 e,f) sollen auch die beiden anderen Verfahren kurz erläutert werden.

Weg (7 a,b). 9) 10) 11)

Die Umsetzung der Chinolin-N-oxide 9 mit anorganischen Säurechloriden führt in starker Abhängigkeit vom Substituenten X und dem verwendeten Säurechlorid zu einem Isomeren-gemisch durch Eintritt des Chlors in die 2-, 3- oder 4-Stel-

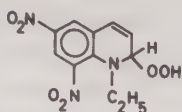
Die Reaktion ist am Beispiel des Chinolins in (9) dargestellt.



Durch Disproportionierung ²⁷⁾, durch Elektrooxidation ²⁸⁾ oder durch Luftsauerstoff beim Stehen in alkalischer Lösung geht die Pseudobase 16 in 11 über. ²⁹⁾ Für präparative Zwecke muß ein mildes Oxidationsmittel eingesetzt werden. Der in dieser Arbeit beschrittene Weg (7 e) hatte gegenüber den vorher beschriebenen Methoden den Vorteil einer weitaus größeren Anzahl von Literaturbeispielen, wenn auch in den frühen Veröffentlichungen präparative Einzelheiten und Angaben über die Ausbeute fehlen. Die von Perkin und Robinson ³⁰⁾ für 2-Oxo-1-methyl-1,2-dihydro-chinolin und von Fischer und Guthmann ³¹⁾ für 2-Oxo-1,6-dimethyl-1,2-dihydro-chinolin ausgearbeiteten Verfahren ließen sich ohne wesentliche Änderungen auf die übrigen in dieser Arbeit dargestellten 2-Oxo-1-methyl-6-X-1,2-dihydro-chinoline übertragen. Während Decker ³²⁾ und andere Autoren ³³⁾ ³⁴⁾ hauptsächlich von den 1-Methyl-6-X-chinolinium-jodiden ausgingen, sollte man heute nur noch das wirtschaftlichere und bequeme Dimethylsulfat zur Quarternierung der 6-X-Chinoline verwenden. Die Quartärsalze brauchen dabei nicht isoliert zu werden, sondern lassen sich vorteilhaft durch Ausschütteln mit Wasser vom Lösungsmittel der Quarternierungsreaktion und überschüssigem Dimethylsulfat abtrennen und in eine zum weiteren Umsatz geeignete Lösung überführen.

Das in der Literatur in einigen Beispielen als Oxidationsmittel verwendete Hydroperoxid ³⁵⁾ ³⁶⁾ läßt sich zur Darstellung der in dieser Arbeit beschriebenen 2-Oxo-1-methyl-6-X-1,2-dihydro-chinoline nicht verwenden. Eine Arbeit von Rieche ³⁷⁾ mit 6,8-Dinitro-chinolinium-kation macht

wahrscheinlich, daß in diesen Fällen ein Substanz 17 analoges Zwischenprodukt durchlaufen wird.

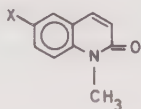


17

6-Nitro-2-oxo-1-methyl-1,2-dihydro-chinolin wurde bequemer durch Nitrierung von 2-Oxo-1-methyl-1,2-dihydro-chinolin erhalten. ³⁸⁾ Tabelle 1 gibt einen Überblick über die dargestellten 2-Oxo-1-methyl-6-X-1,2-dihydro-chinoline.

Tabelle 1

2-Oxo-1-methyl-6-X-1,2-dihydro-chinoline



11

Reg. Nr.	X	Ausb. %	Schmp. °C ^{o)}	Schmp. °C	Sdp. °C/Torr	Lit.
18	H	84	71-73	74 ⁺⁾	172/1,5	30)
19	CH ₃	76	83-84	84 ⁺⁾	145/0,2	31)
20	C ₆ H ₅	44	139-141,5	140-141 ^{x)}	190/0,005	—
21	CO ₂ C ₂ H ₅	66	125-135	139-141 ^{x)}	170/0,02	—
22	NO ₂	74	225,5-226,5	222 ⁺⁾	231/4	38)
23	Cl	87	145-149	150 ⁺⁾	—	39)
24	Br	65	135-144	145 ⁺⁾	—	40)

o) gereinigte Substanz der angegebenen Ausbeute

+) Literaturangaben

x) analysenrein

c) Die Chlorierung der 2-Oxo-1-methyl-6-X-1,2-dihydro-chinoline.

Das erst in neuerer Zeit als Chlorierungsmittel bekannt gewordene Brenzcatechylphosphortrichlorid (BPT) ⁴¹⁾ hat sich auch bei der Chlorierung der 2-Oxo-1-methyl-6-X-1,2-dihydro-chinoline dem früher ausschließlich verwendeten Phosphor-pentachlorid überlegen gezeigt. Bei Anwendung milderer Reaktionsbedingungen und Verkürzung der Reaktionszeit konnten die 2-Oxo-1-methyl-6-X-1,2-dihydro-chinoline in einzelnen Fällen auch als Rohprodukte in die Chlorierungsreaktion eingesetzt werden. Die unter Verwendung von BPT gewonnenen 2-Chlor-6-X-chinoline waren frei von hartnäckigen Verunreinigungen, wie sie bei Verwendung von Phosphor-pentachlorid auftreten können. Die Destillation unter vermindertem Druck hat sich für fast alle 2-Chlor-6-X-chinoline als die geeignetste Reinigungsmethode erwiesen. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die dargestellten 2-Chlor-6-X-chinoline. Tabelle 3 stellt zwei Rohprodukte dieser Chlorierungsreaktion den unter vergleichbaren Bedingungen mit Phosphor-pentachlorid erhaltenen Rohprodukten gegenüber. Die Stöchiometrie der Chlorierungsreaktion veranschaulicht (10).

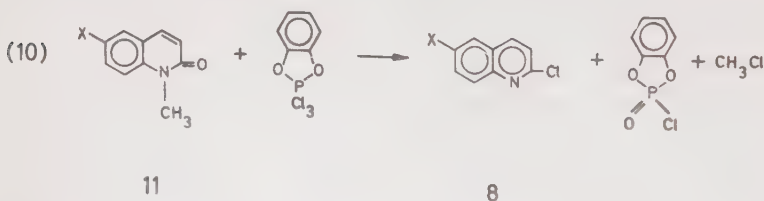


Tabelle 2

2-Chlor-6-X-chinoline 8

Reg. Nr.	X	Ausb. %	Schmp. x) °C	Schmp. °C	Sdp. °C/Torr	Lit.
25	CH ₃	83	113-114	111-112 ⁺)	—	42)
26	C ₆ H ₅	86	100-108	110-110,5 ⁰)	180/0,6	—
27	CO ₂ C ₂ H ₅	86	85-91	94-95 ⁰)	140/0,2	—
28	NHAc	62	210-211	210-211 ⁰)	—	—
29	NO ₂	74	234-236	235 ⁺)	237/27	43)
30	Cl	50	148-153	156 ⁺)	172/13	44)

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Reg. Nr.	X	Ausb. %	Schmp. ^{x)} °C	Schmp. °C	Sdp. °C/Torr	Lit.
31	Br	62	159-162	159-160 ⁺)	175/8	44)

x) gereinigte Substanz in der angegebenen Ausbeute

+) Literaturangaben

o) analysenreine Substanz

Tabelle 3

Vergleich der Chlorierungsmittel Brenzcatechylphosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid

Reg. Nr.	Substanz X	Rgz.	Ausb. %	Schmp. °C
29	NO ₂	PCl ₅	60	220-227
29	NO ₂	"BPT"	82	229-231
31	Br	PCl ₅	62	142-147
31	Br	"BPT"	62	159-162

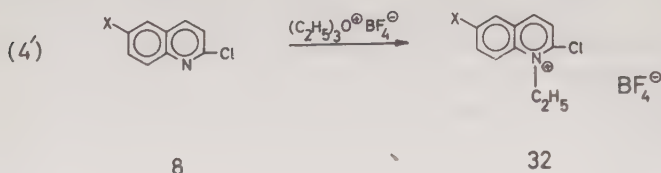
2-Chlor-6-acetamino-chinolin konnte aus 2-Chlor-6-nitro-chinolin durch katalytische Hydrierung und nachfolgende Acetylierung gewonnen werden.

2,6-Dichlor-chinolin, unter Verwendung von Phosphorpentachlorid hergestellt, enthielt eine hartnäckige Verunreinigung, die selbst durch Kombination der verschiedensten Reinigungsmethoden (Destillation, Sublimation, Wasserdampfdestillation und Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln) nicht beseitigt werden konnte. 2,6-Dichlor-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat, durch Umsetzung des unsauberen 2,6-Dichlor-chinolin gewonnen, konnte ebenfalls nicht rein erhalten werden. Da 6-Chlor-2-azido-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat trotzdem bereits als Rohprodukt in überraschend guter Reinheit anfiel, wurde auf die Neudarstellung der beiden verunreinigten Vorstufen verzichtet.

3) Darstellung der 2-Chlor-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate.

Die Quarternierung der 2-Chlor-6-X-chinoline gelingt in Anlehnung an die früher für andere Chlorheterocyclen des

allgemeinen Typs 5 gegebenen Vorschriften ¹⁾ mit Triäthyl-oxonium-fluoroborat in meist glatter Reaktion (4') ⁴⁵⁾.



Die Reaktionsbereitschaft der 2-Chlor-6-X-chinoline wird von ihrer Löslichkeit in Äthylenchlorid und dem Substituenten X beeinflusst. 2-Chlor-6-nitro-chinolin, das in Äthylenchlorid sehr schwer löslich ist und auf Grund des negativierenden Substituenten eine verminderte Elektronendichte am Ringstickstoff besitzen dürfte, macht die Verwendung eines größeren Überschusses Triäthyl-oxonium-fluoroborat und das Arbeiten in der Schmelze erforderlich, andernfalls wird, wie eine Reihe vergeblicher Synthesversuche zeigten, infolge unvollständiger Alkylierung ein durch wechselnde Mengen Ausgangssubstanz verunreinigtes Produkt erhalten.

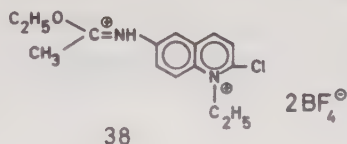
Hinreichende Reinheit der Ausgangssubstanzen und einen vollständigen Umsatz vorausgesetzt, liefert die Quarternierung mit Triäthyl-oxonium-fluoroborat Rohprodukte hoher Reinheit, die ohne zusätzliche Reinigung weiter umgesetzt werden können. Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die dargestellten Quartärsalze.

Tabelle 4

2-Chlor-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate 32

Reg. Nr.	X	Ausb. %	Zersp. °C
33	CH ₃	80	89-102
34	C ₆ H ₅	85	180-188
35	CO ₂ C ₂ H ₅	66	196-205
36	NO ₂	83	202-210
37	Br	79	197-203

Bei der Quarternierung des 2-Chlor-6-acetamino-chinolins bieten sich den "solvatisierten Carbonium-
ionen" ⁴⁶⁾ des Triäthyl-oxonium-fluoroborat zwei nuc-
leophile Zentren. Bei Umsetzung mit überschüssigem Tri-
äthyl-oxonium-fluoroborat werden beide Reaktionszentren
vollständig quarterniert. Es resultiert ein 2-Chlor-6-
(α -äthoxy-äthyliden-ammonio-)-1-äthyl-chinolinium-bis-
fluoroborat 38.



Nach neueren Arbeiten ⁴⁷⁾ ⁴⁸⁾ gelingt es, die Chlor-
ierung der "Chinolone" 11 zu den Halogenchinolinen 8 so
zu lenken, daß der Umsatz auf halbem Wege stehen bleibt.
Das Quartärsalz 39 ist mit den in dieser Arbeit erhalte-
nen 2-Chlor-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroboraten 32 bis
auf das Anion und die Alkylgruppe identisch.

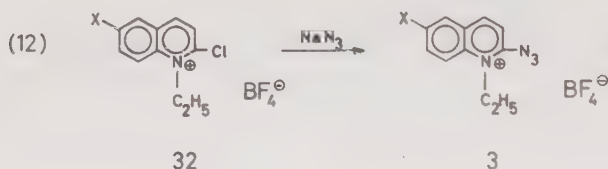


4) Die Umsetzung der 1-Äthyl-2-chlor-6-X-chinolinium- fluoroborate.

a) Allgemeine Betrachtungen zur Umsetzung mit Na- triumazid in Methanol.

In den Quartärsalzen 4 bzw. 32 ist das Halogenatom
leicht substituierbar. Es läßt sich durch nucleophilere

Agenzien verdrängen. Die gewünschten 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate werden somit durch Einwirkung des recht nucleophilen Azidions auf 2-Chlor-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate zugänglich. ¹⁾ Das in Methanol suspendierte Quartärsalz 32 wird bei Zimmertemperatur mit der stöchiometrischen Menge Natriumazid einige Minuten verrührt und der Niederschlag des Azidiniumsalzes 3 durch Kühlung oder Ätherzugabe vermehrt. \

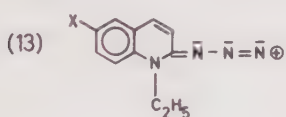


Daß diese Reaktion nicht immer glatt abläuft, zeigen die Verhältnisse bei "Chlorquartärsalzen", deren elektrophile Eigenschaften durch elektronenziehende Substituenten verstärkt werden. Das zusätzlich aktivierte elektrophile Teilchen vermag nicht mehr in genügendem Maße die Nucleophilie seiner Partner (Lösungsmittel) zu differenzieren. Ungünstig wirkt sich auch die relativ geringe Löslichkeit des Natriumazids in Methanol aus. Die aktuelle Azidionenkonzentration ist im Falle eines allzu stark aktivierten "Chlorquartärsalzes" zu gering, um mit dem sich in großem Überschuß anbietenden Methanol hinreichend zu konkurrieren. Bei dem Versuch, 6-Nitro-2-azido-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat durch Umsetzung des 2-Chlor-6-nitro-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat mit Natriumazid in Methanol zu gewinnen, wurde als Hauptprodukt eine Substanz isoliert, für welche die Zusammensetzung eines 6-Nitro-2-methoxy-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat wahrscheinlich gemacht werden konnte. Das gesuchte Azidiniumsalz war höchstens zu 15 bis 20 % gebildet worden; es ließ sich in einer auf das eingesetzte Quartärsalz bezogenen Ausbeute von 10 % durch Extraktion mit 5 n Salzsäure von der Begleitsubstanz abtrennen und durch

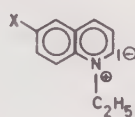
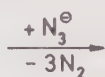
Umsatz in Dimethylformamid zum Triazacyanin ⁴⁹⁾ und sein charakteristisches Schmelzverhalten identifizieren, konnte aber trotz wiederholten Umkristallisierens nicht rein erhalten werden.

Die für das präparative Anliegen dieser Arbeit so ungünstigen Eigenschaften des 2-Chlor-6-nitro-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat finden sich, wenn auch in abgeschwächter Form beim 2-Chlor-1-äthyl-6-äthoxycarbonyl-chinolinium-fluoroborat wieder. Beim Umsatz mit Natriumazid in Methanol blieb die entstehende Begleitsubstanz des 2-Azido-1-äthyl-6-äthoxycarbonyl-chinolinium-fluoroborat zwar Nebenprodukt, verunreinigte dieses aber so hartnäckig, daß es auf diesem Wege nicht analysenrein erhalten werden konnte.

Die sich zur erfolgreichen Synthese in diesen Fällen bietenden Ausweichmöglichkeiten sind nicht sehr zahlreich. Aprotische Lösungsmittel sind wegen der sofort weiterlaufenden Umsetzung des gebildeten Azidiniumions mit Azid nach (13) ⁵⁰⁾ von vornherein ausgeschlossen. Zwei andere Synthesemöglichkeiten werden in den folgenden Kapiteln (B 4 b-d) besprochen.



40



41

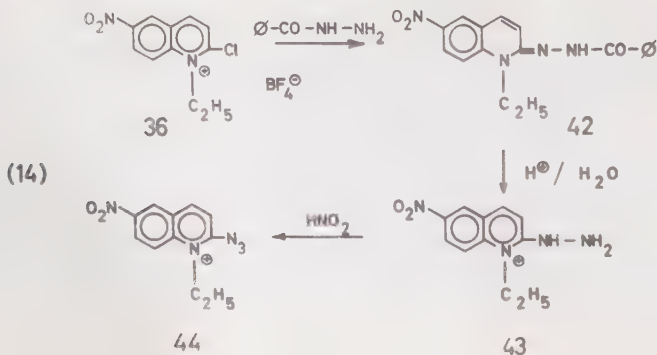
b) Die Darstellung des 2-Azido-1-äthyl-6-äthoxycarbonyl-chinolinium-fluoroborat.

Der Umsetzung der 2-Chlor-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate in Methanol prinzipiell gleichwertig, in einigen Sonderfällen überlegen, ist die Variante der Umsetzung in wäßrigem Medium. Auf den ersten Blick könnte es scheinen, daß die Hydrolyseempfindlichkeit des reaktiven Quartärsalzes eine solche Umsetzung verbiete. Tatsächlich ist

diese Umsetzung aber gerade bei dem durch den Substituenten zusätzlich aktivierten 2-Chlor-1-äthyl-6-äthoxycarbonyl-chinolinium-fluoroborat mit besonderem Erfolg angewendet worden. Drei Gesichtspunkte standen im Vordergrund. Während in Methanol die aktuelle Azidionenkonzentration durch die Löslichkeit des Natriumazids begrenzt ist, kann sie beim Arbeiten im wäßrigen Medium - besonders bei Anwendung eines Überschusses - beträchtlich erhöht werden. Die Konkurrenz des Hydroxidions läßt sich durch Pufferung herabdrücken. Daß die Hydrolyse als Nebenreaktion nicht vollständig auszuschließen ist, stört insoweit wenig, als das zu erwartende Hydrolyseprodukt, ein "Chinolon" (11, C_2H_5 statt CH_3), sich vom gewünschten Azidiniumsalz in seinen Löslichkeitseigenschaften hinreichend unterscheidet, um bequem abgetrennt werden zu können. Die erfolgreiche Synthese des 2-Azido-1-äthyl-6-äthoxycarbonyl-chinolinium-fluoroborat hat diese Überlegungen bestätigt.

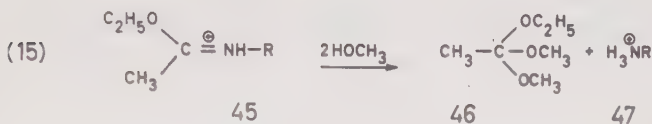
c) Die Darstellung des 6-Nitro-2-azido-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat.

6-Nitro-2-azido-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat ließ sich auf dem Umwege über 6-Nitro-2-benzoylhydrazono-1-äthyl-1,2-dihydro-chinolin 42, das bei der Umsetzung des 2-Chlor-6-nitro-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat mit Benzoylhydrazin in Äthanol in 60 %iger Ausbeute erhalten wird, darstellen. Saure Hydrolyse des Benzoylhydrazons 42 lieferte eine Lösung des Hydrazons 43, die ohne Isolierung dieses Zwischenproduktes direkt der Nitrosierungsreaktion unterworfen wurde. 51) 52)



d) Die Darstellung des 2-Azido-6-amino-1-äthyl- chinolinium-fluoroborat

Besondere Beachtung verdient die Darstellung des 2-Azido-6-amino-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat, weil seine "natürliche" Vorstufe, 2-Chlor-6-amino-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat (32, X = NH₂), präparativ nicht zugänglich ist. Praktisch repräsentiert aber, wenn auch latent, das im Abschnitt B 3 beschriebene 2-Chlor-6-(α-äthoxy-äthyliden-ammonio-)-1-äthyl-chinolinium-bis-fluoroborat ein solches Quartärsalz, so daß dieser Mangel nicht ins Gewicht fällt. Die zur Freisetzung der Aminogruppe führende Reaktion (15) ist der Umsetzung des salzsauren Iminoesters 48 nach Pinner 53) 54) zu Orthoester und Ammoniumchlorid (16) analog. Die Umsetzung in wäßriger Lösung, bei der etwas bessere Ausbeuten erzielt werden, läßt sich ähnlich formulieren.

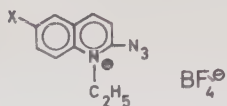


5) Übersicht über die dargestellten 2-Azido-1-äthyl- 6-X-chinolinium-fluoroborate.

Eine Zusammenstellung der beschriebenen 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate gibt Tabelle 5. Auffallend sind die im Vergleich zu vielen bisher synthetisierten Azidiniumsalzen ^{1) 55)} hohen Zersetzungstemperaturen.

Tabelle 5

2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate.



3

Reg. Nr.	X	Ausb. %	Zersp. ^{x)} °C	Zersp. ⁺⁾ °C	Lit.
50	H	86	182-186	182-184	1)
51	CH ₃	60	162-163,5	165-166,5	—
52	C ₆ H ₅	55	191-194	193-196	—
53	OCH ₃	86	—	171-175	1)
54	CO ₂ C ₂ H ₅	46	174-178	174-178	—
55	NH ₂	25	150-158	150-158	—
44	NO ₂	29	195-200	196-200	—
56	Cl	80	197-202,5	200-205	—
57	Br	49	202,5-205	202,5-206	—

x) gereinigte Substanz der angegebenen Ausbeute
 +) analysenrein

C. Das polarographische Verhalten der 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-kationen.

Hinweis

Bei der Aufnahme der Polarogramme wurden, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist, folgende Normbedingungen eingehalten:

Quecksilberdruck $h = 45$ cm, Quecksilberfluß $m = 2,5$ mg/sec, Tropfzeit $t_1 = 0,16$ sec, Spannungsvorschubgeschwindigkeit $dU/dt = 1V/Min$, Schreiberempfindlichkeit $L = 5 \cdot 10^{-8}$ A/mm, Temperatur $T = 25 \pm 0,2$ °C, Depolarisatorkonzentration $c = (1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter, pH = 2,21, Ionenstärke $\mu = 0,05$ Mol/Liter.

Die angegebenen Potentiale beziehen sich auf die KCl-gesättigte Silber-Silberchlorid-Elektrode; in besonders gekennzeichneten Fällen wurde auf die gesättigte Kalomelelektrode (SCE) umgerechnet.

1) Vorbemerkungen

2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate werden an der tropfenden Quecksilberelektrode im Bereich recht positiver Potentiale reduziert. Die registrierten Stromspannungskurven (Polarogramme) haben eine S-förmige, zentralsymmetrische Form. Ein typisches Polarogramm zeigt Abb. 1.

Die polarographische Stufe wird von zwei Plateaus konstanter Stromstärke begrenzt. Die Differenz der Stromstärke beider Plateaus, die bei negativen Potentialen erreicht wird, wird als polarographischer Grenzstrom i_g bezeichnet. 70) Das untere Plateau wird Grundstrom genannt.

Das Halbstufenpotential, das definitionsgemäß am Wendepunkt der symmetrischen, S-förmigen Kurve liegt, läßt sich durch Anlegen der Tangenten, wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, leicht

ermitteln. Diese Tangenten werden im folgenden mit Grund-, Grenz- und Wendetangente bezeichnet.

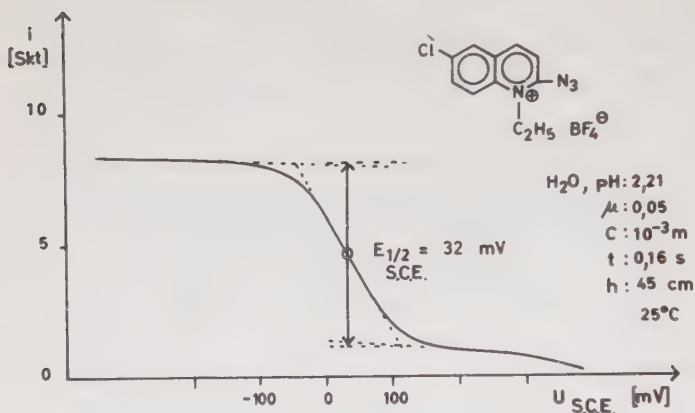


Abb. 1. Die polarographische Kurve des 6-Chlor-2-azido-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat.

Eine dritte, zur Charakterisierung eines Polarogramms wichtige Größe ist die Steilheit der polarographischen Stufe. Es sind mehrere Größen definiert worden, die ein Maß für die Steilheit der polarographischen Stufe geben. Man verlangt von ihnen, unabhängig von der Größe des Grenzstromes zu sein. Das einfachste Maß für die Steilheit der polarographischen Stufe gibt nach Stackelberg⁷¹⁾ die Strecke $\overline{AB}$ (mV), die Projektion des mittleren Abschnitts der Wendetangente auf die Grundtangente. Dieses Verfahren erläutert Abb. 2.

Neben der Tangentenmethode vermag auch das von Michaelis⁷²⁾ 73) eingeführte Indexpotential E_i (mV) die gleiche Cha-

rakterisierung zu ermöglichen. Es bezeichnet folgende Potentialdifferenzen (Abb. 3).

$$(17) \quad E_i = E_{1/2} - E_{1/4} = E_{3/4} - E_{1/2}$$

$E_{1/4}$, $E_{1/2}$, $E_{3/4}$ sind die $i_g/4$, $i_g/2$, $3i_g/4$ entsprechenden Potentiale.

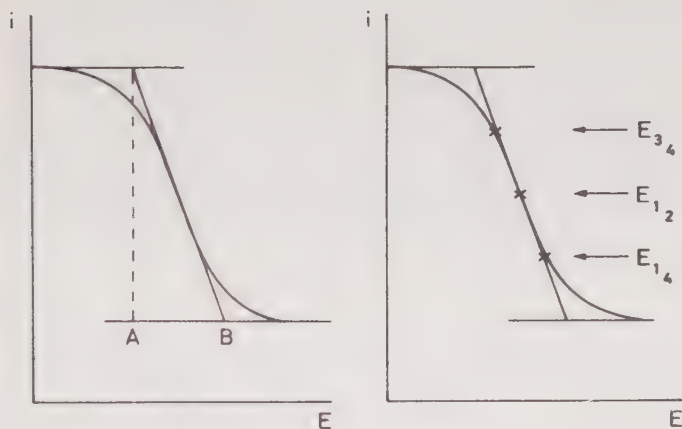


Abb. 2. / Abb. 3. Ermittlung der Steilheit der polarographischen Stufe.

Ein weiteres für die Steilheit der polarographischen Stufe charakteristisches Maß gewinnt man durch Antragen der Größe $\lg \frac{i_g - i}{i}$ gegen das Potential E. Die Steigung der Geraden (mV) ist ebenfalls ein von der Grenzstromstärke unabhängiges Maß für die Stufensteilheit. ^{a)}

Anmerkung

a) Eine Gerade erhält man allerdings nur im Falle symmetrischer, S-förmiger Stromspannungskurven. Abweichungen von

dieser Symmetrie können Hinweise für das Vorliegen komplizierterer Mechanismen der Elektrodenreaktion geben. 70)

2) Einfluß der Substituenten auf das Halbstufenpotential $E_{1/2}$.

Die Halbstufenpotentiale der 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Erwartungsgemäß 79) erleichtern elektronenziehende Substituenten die polarographische Reduktion. Die Reduktion des 2-Azido-6-amino-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat mit einem starken elektronenliefernden Substituenten erfordert umgekehrt relativ negative Potentiale. Die Korrelation der Halbstufenpotentiale der 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate mit neu kalkuliertem Hammett'schen σ -Konstanten 80) zeigt Abb. 4.

Tabelle 6

Die Halbstufenpotentiale der 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate.

Reg. Nr.	X	$E_{1/2}^{+)}$ (mV)	$E_{1/2}^{SCE \text{ o)}}$ (mV)	pH	$\sigma_p^{x)}$
44	NO ₂	+139	+93	2,42	0,78
54	CO ₂ C ₂ H ₅	+108	+62	2,21	0,46
52	C ₆ H ₅	+103	+57	2,21	0,19
57	Br	+90	+44	2,21	0,25
56	Cl	+77	+32	2,21	0,25
50	H	+54	+ 8	2,21	0,00
53	OCH ₃	+33	-12	2,21	-0,17
51	CH ₃	+32	-14	2,21	-0,13
55	NH ₂	+ 7	-38	6,88	-0,29

+) Mittelwert aus jeweils 8 Polarogrammen, i.W-korrigiert.

o) Berechnet nach: $E_{Hg/Hg_2Cl_2}^0 - E_{Ag/AgCl}^0 = 45,6 \text{ mV}$

(E_y^0 ist das Standardpotential der angegebenen Elektrode y)

x) σ_p -Werte nach Hine (1960) ⁸⁰⁾, $\sigma_{C_6H_5}$ nach Bekkum und Verkade ⁸¹⁾ unter Zugrundelegung der Reaktion

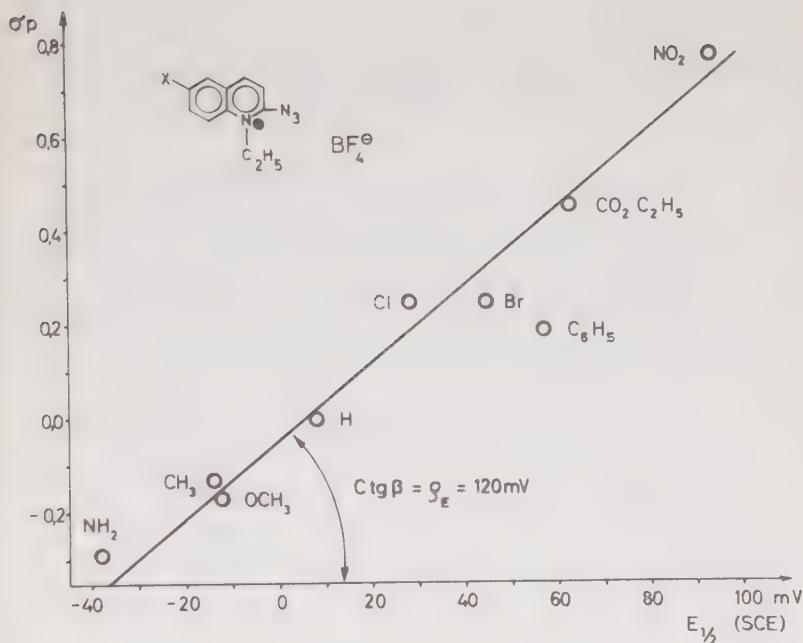
$$ArNH_2 + Cl-C_6H_3(NO_2)_p(NO_2)_o$$


Abb. 4. Die Korrelation der Halbstufenpotentiale der 2-Azido-1-äthyl-6-X-quinolinium-fluoroborate mit Hammett'schen σ_p -Werten.

Ähnlich den Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen können auch die Halbstufenpotentiale organischer

Depolarisatoren ^{a)} mit Substituentenkonstanten korreliert werden. Die Hammett'sche Freie-Energie-Beziehung ist für die Korrelation von Halbstufenpotentialen in der Form der Gleichung (18) gültig. ⁸²⁾

$$(18) \quad \Delta E_{1/2} = \rho_E \cdot \sigma$$

ρ_E ist die Reaktionskonstante (mV). Sie gibt ein Maß für die Empfindlichkeit der betrachteten Elektrodenreaktion gegenüber Substituenteneinflüssen. ⁸²⁾ Sie kann unter Umständen pH-abhängig sein. ⁷⁵⁾

Als polarographische Reaktionsserie definiert man eine Gruppe strukturell ähnlicher Verbindungen R-A-X, die ein und dieselbe polarographisch aktive Gruppe R tragen und sich nur in der Art des Substituenten X unterscheiden. ⁸²⁾ Beispiele für Korrelationen von Halbstufenpotentialen mit Hammett'schen σ_p - und σ_m -Konstanten finden sich in aromatischen und heterocyclischen Reaktionsserien. ⁸²⁾ ⁸³⁾

Die auf einem Wechsel im Substituenten beruhende Verschiebung des Halbstufenpotentials ist bei irreversiblen Elektrodenprozessen ^{b)} der Änderung in der freien Aktivierungsenergie proportional. ⁸²⁾ Wie bei der Behandlung von Geschwindigkeitskonstanten kann die Verschiebung des Halbstufenpotentials beim Wechsel eines Substituenten in einer vorgegebenen Reaktionsserie nach verschiedenen Effekten aufgeschlüsselt werden. ⁸²⁾ Die Additivität der einzelnen Effekte ist bei allen Freie-Energie-Beziehungen eine approximative Regel.

Die σ -Werte sind demgemäß keine echten Konstanten. Die Werte für $\sigma_{C_6H_5}$ sind besonders unsicher. ⁸¹⁾ Unter diesen Gesichtspunkten ist die Korrelation der Halbstufenpotentiale der Azidiniumsalze nach Abb. 4 erstaunlich gut.

Anmerkungen

a) Zum Begriff Depolarisator vergleiche ein Referat von

Stackelberg. 77b)

b) Die überwiegende Anzahl der gefundenen polarographischen Elektrodenprozesse mit organischen Depolarisatoren verläuft irreversibel. ^{74b)} Für die 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate wird die Irreversibilität des Elektrodenvorganges im folgenden bewiesen.

3) Einfluß der Versuchsbedingungen auf das Halbstufenpotential $E_{1/2}$.

a) Tropfzeiteinfluß.

Die Halbstufenpotentiale der untersuchten 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate unterliegen einer Abhängigkeit von der Tropfzeit der Quecksilberelektrode t_1 . Beim Antragen des dekadischen Logarithmus der Tropfzeit $\lg t_1$ gegen das Halbstufenpotential erhält man eine Gerade. Diese Abhängigkeit zeigt Abb. 5.

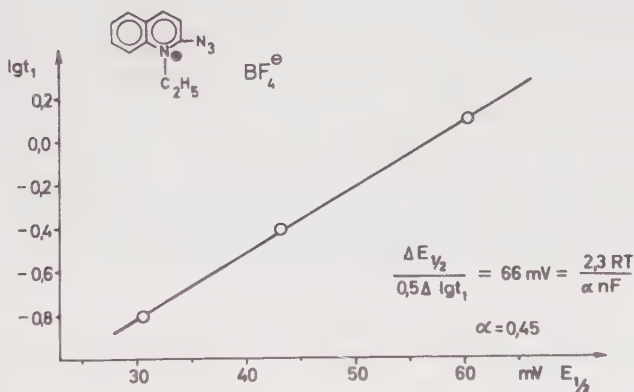


Abb. 5. Die Tropfzeitabhängigkeit des Halbstufenpotentials des 2-Azido-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat.

Tropfzeitabhängigkeiten der beschriebenen Art erwartet man in verschiedenen Fällen von einer reversiblen Durchtrittsreaktion nachgelagerten Folgereaktionen ^{70b)} und bei irreversiblen Prozessen. ^{70c)} Eine Entscheidung läßt sich aufgrund des Richtungsfaktors der Geraden in Abb. 5 treffen. (Vergl. Kapitel 5)

b) Einfluß der Richtung und der Geschwindigkeit des Spannungsvorschubes und der Temperatur.

Das Halbstufenpotential der 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate ist auch von der Richtung und Geschwindigkeit des Spannungsvorschubes abhängig. Nimmt man beispielsweise das Polarogramm des 6-Brom-2-azido-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat bei einem um den Faktor 6 langsameren Spannungsvorschub auf, so wird ein um 12,5 mV positiveres, bei Umkehr der Richtung des Spannungsvorschubes (fortschreitend vom Grenz- zum Grundstrom) ein um 9 mV negativeres Halbstufenpotential als unter den sonst angewendeten genormten Bedingungen erhalten.

Diese Kenntnisse sind bei den Bemühungen um reproduzierbare Halbstufenpotentiale von Nutzen, gestatten hingegen nach den bisherigen Kenntnissen keine wesentliche Aussage über den Mechanismus der Elektrodenreaktion. Das Gleiche gilt für die Temperaturabhängigkeit des Halbstufenpotentials. Mit ca. 1,5 mV/grad liegt der für 2-Azido-6-methoxy-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat experimentell ermittelte Temperaturkoeffizient innerhalb des erwarteten Bereichs. ⁷⁴⁾ Die Abhängigkeit ist von 20-45 °C linear.

c) Milieueinflüsse (Salzeffekt, pH- und Lösungsmiteleinfluß)

Der Einfluß der Ionenstärke auf das Halbstufenpotential der Azidiniumsalze wurde nicht systematisch untersucht. Ein Vorversuch, bei dem 6-Brom-2-azido-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat im Puffer von pH = 2,21 bei gegenüber den Normbedingungen verfünffachter Ionenstärke polarographiert wur-

de, läßt diesen Einfluß nicht sehr groß erscheinen. Das Halbstufenpotential wurde dabei um 12 mV nach negativeren Potentialen verschoben.

Wesentlich stärker ist die Verschiebung der Halbstufenpotentiale der Azidiniumsalze bei Zusatz von Natriumbenzoat (bzw. Benzoesäure) ^{a)} und bei Zusatz von 1-Äthylchinolinium-fluoroborat. Systematische Untersuchungen solcher "nicht-spezifischer Salzeffekte" veröffentlichten Reinmuth, Rogers und Hummelstedt. ⁷⁵⁾ Nach dieser Arbeit sollte bei Potentialen, die positiver als das elektrokapillare Nullpotential ($\sim - 500$ mV SCE) ^{70d)} sind, von Anionen ein stärkerer Effekt als von Kationen ausgehen. Richtige Voraussagen über Richtung oder Größe der Effekte konnten jedoch nicht in allen Fällen getroffen werden. ⁷⁶⁾

Die Verschiebung des Halbstufenpotentials der Azidiniumsalze durch 1-Äthylchinolinium-fluoroborat war im Hinblick auf die nahe chemische Verwandtschaft dieses Salzes mit den Depolarisatorionen besonders attraktiv. Es liegt nahe, anzunehmen, daß dabei der gleiche Effekt wirksam ist wie bei der Verschiebung des Halbstufenpotentials durch Konzentrationsänderung der Azidiniumsalze (vergl. Abschnitt C 3d). Die Verschiebung des Halbstufenpotentials des 2-Azido-1-äthylchinolinium-fluoroborat auf Zusatz wechselnder Mengen 1-Äthylchinolinium-fluoroborat zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7

Die Verschiebung des Halbstufenpotentials des 2-Azido-1-äthylchinolinium-fluoroborat durch Zusatz wechselnder Mengen 1-Äthylchinolinium-fluoroborat.

C_D	C_Z	$E_{1/2}$ (mV)
0,97	0	53,8
0,89	2,2	39,7
0,95	8,9	39,0
0,96	16,1	35,5

(C_D Depolarisatorkonzentration, C_Z Konzentration des 1-Äthylchinolinium-fluoroborat mMol/Liter)

Die Halbstufenpotentiale organischer Depolarisatoren, die unter Beteiligung von Protonen reversibel an der Tropfelektrode umgesetzt werden, zeigen eine ausgeprägte pH-Abhängigkeit, die den gleichen Gesetzmäßigkeiten unterliegt, die bei potentiometrisch bestimmten Normalpotentialen beobachtet werden.⁷⁷⁾ Es gilt dann (19),

$$(19) \quad \frac{dE_{1/2}}{dpH} = - \frac{m}{n} \frac{2,303RT}{F}$$

wobei m die Zahl der an der Elektrodenreaktion beteiligten Protonen pro Teilchen angibt.

Irreversibel verlaufende Elektrodenvorgänge zeigen eine solche pH-Abhängigkeit nur, wenn der unter Protonenbeteiligung ablaufende Schritt, dem langsamsten Schritt der Reaktion vorgelagert ist.⁷⁷⁾ Im Falle einer nachgelagerten Inaktivierung des Elektrodenreaktionsproduktes bleibt das Halbstufenpotential unbeeinflusst. Dieser zweite Fall ist auch bei den untersuchten 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroboraten realisiert, bei denen das Halbstufenpotential im Bereich von pH = 2 bis pH = 7 konstant bleibt.^{b)} Zwei schöne Beispiele zeigt Tabelle 8. ^{c)}

Tabelle 8

Die Konstanz der Halbstufenpotentiale der 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate bei Änderung der Protonenaktivität.

Reg.-Nr.	X	pH	=	6,60	4,46	2,42	
44	NO ₂	E _{1/2}	=	137	137	138	mV
53	OCH ₃	E _{1/2}	=	33	32	33	mV

Eine Verschiebung der Halbstufenpotentiale der 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate wurde auch bei Zusatz organischer Lösungsmittel beobachtet. Zusatz von 5 ccm Acetonitril (bezogen auf 100 ccm fertige Lösung) verschiebt das Halbstufenpotential des 2-Azido-6-methoxy-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat um + 20 mV. Methanol verschiebt das Halbstufen-

potential kaum merklich; die Verschiebung liegt bei Zusatz von ebenfalls 5 ccm mit - 1,5 mV (Mittelwert aus 6 Polarogrammen) an der Grenze der üblichen Fehlerstreuung. Pyridin verschiebt das Halbstufenpotential gleichfalls in negative Richtung; die Größe der Verschiebung gleicht der durch Acetonitril bewirkten. Acetonitril hat keinen Einfluß auf die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Depolarisatorkonzentration (Kapitel C 3d).

Tabelle 9

Einfluß von Lösungsmittelzusätzen auf das Halbstufenpotential des 2-Azido-6-methoxy-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat.

Lösungsmittel	Zusatz (ccm) x)	$E_{1/2}$ (mV) +)
CH_3CN	5	53,3
CH_3OH	5	30,9
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	1	30,8
ohne Zusatz		33,2 o)

x) Zusatz auf jeweils 100 ccm fertige Analysenlösung

+) Mittelwert aus 6 Polarogrammen

o) Mittelwert aus 8 Polarogrammen

Eine Übersicht über die bisherigen, wenig systematischen Kenntnisse vom Einfluß organischer Lösungsmittelzusätze auf Halbstufenpotentiale bietet eine Arbeit von Schwabe. 78)

Anmerkungen

a) Im Vorversuch betrug bei Verwendung eines n/10 Natriumbenzoat-Benzoesäure-Puffers die Verschiebung $\Delta E_{1/2}$ gegenüber einem Acetatpuffer gleicher Konzentration - 55 mV.

b) Das Halbstufenpotential des 2-Azido-6-amino-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat ist pH-abhängig. Infolge der zunehmenden Protonierung der Aminogruppe verschiebt sich das Halbstufenpotential mit fallendem pH langsam zu positiveren Potentialen. In 2n Schwefelsäure sollte die Aminogruppe vollständig protoniert vorliegen. Das Halbstufenpotential des 2-Azido-6-amino-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat in 2n Schwe-

felsäure sollte demnach - nach Korrektur des Einflusses der größeren Ionenstärke - als Halbstufenpotential des 2-Azido-6-ammonio-1-äthyl-chinolinium-dikation angesehen werden. Leider ist dieses Halbstufenpotential für die Korrelation der Halbstufenpotentiale mit Substituentenkonstanten (Kapitel C 2) nicht brauchbar. Die Halbstufenpotentiale der Azidiniumsalze erfahren mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration eine Verschiebung in negativer Richtung, die stärker ist, als daß sie sich durch Änderung der Ionenstärke allein erklären ließe. Das Halbstufenpotential des 2-Azido-6-amino-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat, das im Bereich von $\text{pH} \sim 4$ bis $\text{pH} = 2,21$ um 30 mV ansteigt, erreicht ein Maximum in 0,05 n Schwefelsäure und verschiebt sich mit weiter zunehmender Schwefelsäurekonzentration zu negativeren Werten (Tabelle 10).

Tabelle 10

Verschiebung der Halbstufenpotentiale des 2-Azido-6-amino-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat 55 und des 2-Azido-6-methoxy-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat 53 mit steigender Schwefelsäurekonzentration.

Reg.-Nr.	X	H_2SO_4 n =	0,05	0,16	0,4	0,8	2
53	OCH_3	$E_{1/2}^{+)} =$	35	28	18	8	- 7
54	NH_2	$E_{1/2}^{+)} =$	51	40	29	-	9

+) Mittelwert aus je 6 Polarogrammen, experimentell gegen Ag/AgCl - Elektrode in gesättigter KCl-Lösung (mV).

c) Diese Unempfindlichkeit der Halbstufenpotentiale gegen Änderung der Protonenaktivität wurde auch bei den übrigen Azidiniumsalzen gefunden. Auf die Wiedergabe der Meßwerte, die in Vorversuchen unter nicht ganz konstanten Bedingungen (Abweichung der Einzelmessungen vom Mittelwert ± 8 mV) erhalten wurden, wird verzichtet.

d) Einfluß der Depolarisatorkonzentration.

Die Halbstufenpotentiale der 2-Azido-1-äthyl-6-X-

chinolinium-fluoroborate sind konzentrationsabhängig. Im untersuchten Bereich ($0,5 < C_D < 2$ mMol/Liter) erhält man durch Antragen des Halbstufenpotentials gegen den dekadischen Logarithmus der Depolarisatorkonzentration C_D eine Gerade, deren Richtungsfaktor vom Substituenten unabhängig ist. Diese Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Depolarisatorkonzentration zeigt Abb. 6 für verschiedene Azidiniumsalze. Die Parallelverschiebung der Geraden auf Zusatz eines Lösungsmittels wird am 6-Brom-2-azido-1-äthylchinolinium-fluoroborat gezeigt (Geraden 2 und 3).

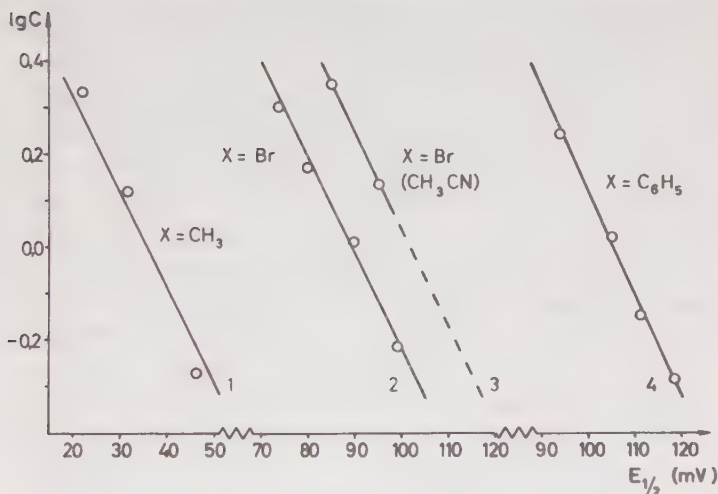


Abb. 6. Die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials $E_{1/2}$ von der Depolarisatorkonzentration (C_D in mMol/Liter).

Einer Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Depolarisatorkonzentration können verschiedene Ursachen zugrunde liegen. Exakt erklärbar ist sie beim Studium bimolekularer, reversiblen oder beinahe reversiblen Durchtrittsreaktionen nachgelagerter Folgereaktionen. ^{7ox)} Von verschiedenen Autoren wird sie außerdem als eine übliche Be-

gleiterscheinung irreversibel verlaufender polarographischer Prozesse angesehen. ^{74c)} ⁹⁹⁾ ¹⁰⁰⁾

Beachtung verdient die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Depolarisatorkonzentration, die bei Abscheidung eines im Quecksilber unlöslichen Metallfilms an der Tropfenoberfläche beobachtet und bei Konstanzhaltung aller übrigen das Halbstufenpotential beeinflussenden Größen von Gleichung (20) erfaßt wird. ⁹⁷⁾

$$(20) \quad E_{1/2} = \text{konst} - \frac{RT}{nF} \ln C_D$$

Eine ähnliche logarithmische Abhängigkeit sollte man auch in allen anderen Fällen erwarten, in denen ein Produkt der Elektrodenreaktion an der Elektrodenoberfläche festgehalten wird. Bei organischen Depolarisatoren sollten grundsätzlich grenzflächenaktive Eigenschaften des Elektrodenreaktionsproduktes mit in Erwägung gezogen werden, die zu einer Anreicherung an der Elektrodenoberfläche führen könnten.

Der Ladungsaustausch des Depolarisators kann im Falle der Adsorption eines polarographisch inaktiven, in der Analysenlösung vorhandenen Stoffes nach verschiedenen Mechanismen beeinflusst werden, ^{70r)} wobei die Verschiebung des Halbstufenpotentials von der Konzentration des adsorbierten Stoffes abhängig ist. In Kenntnis dieser Tatsachen sollte man auch bei Adsorption eines Produktes der irreversiblen Elektrodenreaktion eine Verschiebung des Halbstufenpotentials mit der Depolarisatorkonzentration erwarten.

Einen weiteren Hinweis auf eine mögliche Ursache der beobachteten Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Depolarisatorkonzentration (Abb. 6) gibt der Einfluß des strukturverwandten 1-Äthyl-chinolinium-fluoroborat auf das Halbstufenpotential der Azidiniumsalze. Es liegt nahe, einen ähnlichen nicht-spezifischen Salzeffekt ⁷⁵⁾ der Azidiniumsalze auf ihr eigenes Halbstufenpotential anzunehmen. Diese Annahme ließe sich experimentell durch polarographische Vermessung von Analysenlösungen stützen, die zwei Azidiniumsalze mit hinreichend unterschiedlichen Halbstu-

fenpotentialen in wechselnder Konzentration enthielten, um den Einfluß des schwerer reduzierbaren auf das Halbstufenpotential des leichter reduzierbaren Azidiniumsalzes zu studieren.

Ungeklärte Fälle von Konzentrationsabhängigkeiten des Halbstufenpotentials wurden zum Beispiel auch bei der polarographischen Reduktion von Benzylchloriden, ⁹⁸⁾ der Iodoniumsalze ⁹⁹⁾ und des Tetrachlormethan ¹⁰⁰⁾ beobachtet.

4) Analyse des polarographischen Grenzstromes.

a) Gesetze der polarographischen Strombegrenzung.

Man unterscheidet im wesentlichen drei Arten von polarographischen Grenzströmen nach der Art, durch welche der Stoffumsatz an der Elektrode begrenzt ist. Im einfachsten Falle entscheidet der Stofftransport, der unter polarographischen Bedingungen lediglich durch Diffusion erfolgt, über die Begrenzung des maximal möglichen Stromes. Wenn alle herandiffundierenden Teilchen an der Elektrode umgesetzt werden, ist der Grenzstrom erreicht (Diffusionsgrenzstrom i_d). ^{70e)}

Sind die herandiffundierenden Teilchen polarographisch inaktiv und stehen sie mit einer aktiven Form in einem mobilen Gleichgewicht, so wird der Strom durch die Geschwindigkeit begrenzt, mit der der verbrauchte Depolarisator aus der inaktiven Form nachgeliefert wird (Kinetischer Grenzstrom i_k). ^{70f)}

Wird der Depolarisator oder (im Falle von Reversibilität) ein anderes am Elektrodenvorgang beteiligtes Teilchen bevorzugt an der Elektrodenoberfläche adsorbiert, so wird der Strom durch die Größe der Elektrodenoberfläche und die Zahl der pro Flächeneinheit adsorbierten Teilchen begrenzt (Adsorptionsgrenzstrom i_a). ^{70g)}

Diese soeben besprochenen Möglichkeiten der Begrenzung eines polarographischen Stromes lassen sich mathematisch in diskreter Gleichungen erfassen. Den Zusammenhang zwischen

dem mittleren diffusionsbegrenzten Strom, $\bar{I}_d$ (A), der Konzentration des Depolarisators in der Lösung C (Mol·cm⁻³), seinem Diffusionskoeffizienten D (cm²·sec⁻¹), der Reaktionswertigkeit n, d.h. der Zahl der pro Teilchen umgesetzten Elektronen, und Apparatekonstanten, nämlich der Tropfzeit t_1 (sec) und dem Quecksilberfluß m (g·sec⁻¹), erfaßt die Ilkovič - Gleichung (21), ^{70h} wobei die Faradaykonstante F in bekannter Weise der Proportionalität zwischen stofflichem und elektrischem Umsatz Rechnung trägt.

$$(21) \quad \bar{I}_d = 0,627 \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t_1^{1/6} \cdot C$$

Der kinetisch begrenzte Strom $\bar{I}_k$ (im Falle eines vorgelagerten Gleichgewichtes) ist stets kleiner als der entsprechende rein diffusionsbedingte Strom. Es gilt (22), wobei $\bar{q}$ (cm²), die über die Dauer des Tropfenwachstums gemittelte Oberfläche des Quecksilbertropfens, μ (cm) die Dicke der hypothetischen Reaktionsschicht und k (sec⁻¹) die Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion 1. Ordnung sind; $\bar{x}$ faßt die konzentrationsunabhängigen Größen der rechten Seite der Ilkovič - Gleichung zusammen. ⁷⁰ⁱ Für den Adsorptionsgrenzstrom $\bar{I}_a$ gilt (23). Dabei ist z die Zahl der Mole, die maximal an der Oberflächeneinheit der Elektrode adsorbiert werden können. ^{70k}

$$(22) \quad \bar{I}_k = \frac{n \cdot F \cdot \bar{q} \cdot \mu \cdot k \cdot \bar{x}^{-1}}{1 + n \cdot F \cdot \bar{q} \cdot \mu \cdot k \cdot \bar{x}^{-1}} \cdot \bar{I}_d$$

$$(23) \quad \bar{I}_a = n \cdot F \cdot z \cdot 0,85 \cdot m^{2/3} \cdot t_1^{-1/3}$$

b) Abhängigkeit des Grenzstromes von der Depolarisatorkonzentration.

Die Stärke des Grenzstromes ist im Falle der Diffusionsbegrenzung und der kinetischen Begrenzung der Konzentration C des Depolarisators in der Analysenlösung direkt proportional, wie die oben angeführten Gleichungen (21)

und (22) erkennen lassen. Im Falle eines Adsorptionsstromes steigt mit zunehmender Konzentration des Depolarisators der Strom zunächst an und erreicht bald einen Grenzwert, der nicht weiter überschritten werden kann. Da die Reichweite der Adsorptionskräfte gewöhnlich Moleküldimensionen nicht übersteigt, kann angenommen werden, daß dieser Grenzwert erreicht wird, wenn die Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht des adsorbierten Teilchens vollständig bedeckt ist. Steigt die Konzentration des Depolarisators weiter an, so erscheint eine zweite Stufe, die einer Elektrodenreaktion ohne Beteiligung eines Adsorptionsvorganges entspricht. ^{70g)} Abb. 7 zeigt die Abhängigkeit des Grenzstromes von der Konzentration für 2-Azido-6-methyl-1-äthylchinolinium-fluoroborat.

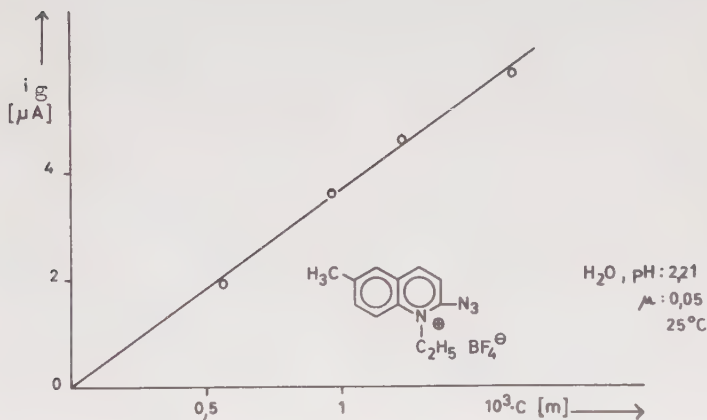


Abb. 7. Die Abhängigkeit des Grenzstromes i_g von der Depolarisatorkonzentration für 2-Azido-6-methyl-1-äthylchinolinium-fluoroborat.

Methylenblau, unter gleichen Bedingungen vermessen, zeigt eine Adsorptionsstufe von 0,6 μA . Es kann angenommen werden, daß der Platzbedarf des Azidiniumsalzes nicht all-

zusehr von dem des adsorbierten Leukomethylenblaus verschieden sein sollte. Die Proportionalität zwischen Konzentration und Stromstärke bis zu ca. 6 μA bei den vermessenen Azidiniumsalzen schließt demnach das Vorliegen einer Adsorptionsstufe schon mit einiger Sicherheit aus.

c) Abhängigkeit des Grenzstromes von der Temperatur.

Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Diffusionsstromstärke zu. Von den in der Ilkovič - Gleichung auftretenden Größen sind nur D , m und t_1 temperaturabhängig. Die Temperaturabhängigkeit der Tropfzeit kann vernachlässigt werden, weil ihr Temperaturkoeffizient klein ist und nur mit dem Faktor $1/6$ in den Temperaturkoeffizienten des Diffusionsstromes eingeht. ⁷⁰¹⁾ Der Temperaturkoeffizient des Diffusionskoeffizienten, der sich für die meisten Ionen aus dem Temperaturkoeffizienten der Äquivalentleitfähigkeit zu 2,8 bis 3,0 % pro Grad und für ungeladene Teilchen aus dem Temperaturkoeffizienten der Viskosität des Lösungsmittels in Wasser zu 2,4 % pro Grad ergibt, geht mit dem Faktor $1/2$ in den Temperaturkoeffizienten des Diffusionsstromes ein. Der Temperaturkoeffizient der Ausflußgeschwindigkeit des Quecksilbers ist bis auf das Vorzeichen mit dem Temperaturkoeffizienten der Viskosität des Quecksilbers identisch. Hieraus ergibt sich in Übereinstimmung mit vielen experimentell ermittelten Werten, ⁷⁰¹⁾ daß der Temperaturkoeffizient des Diffusionsstromes im Bereich von 20 °C bis 50 °C durchschnittlich 1,7 % pro Grad beträgt. ⁷⁰¹⁾

In die Gleichung für den kinetisch begrenzten Strom geht als weitere wichtige Größe die Geschwindigkeitskonstante k ein, deren Temperaturkoeffizient sich aus der Arrheniusgleichung (24) ergibt:

$$(24) \quad k = A \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right)$$

Kinetische Ströme haben deshalb in jedem Falle einen wesentlich höheren Temperaturkoeffizienten. Bei genügend

hoher Temperatur, wenn die Nachlieferungsgeschwindigkeit des verbrauchten Depolarisators groß wird gegen die Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion, tritt die kinetische Hemmung nicht mehr in Erscheinung, so daß sich der gemessene Strom nicht mehr von einem reinen Diffusionsstrom unterscheiden läßt (Pseudodiffusionsstrom). ^{77c)} 84)

Adsorptionsvorgänge werden allgemein durch Temperaturerhöhung erschwert. Infolgedessen zeigen Adsorptionsströme einen negativen Temperaturkoeffizienten und verschwinden bei genügender Temperaturerhöhung vollständig.

Abb. 8 zeigt die Abhängigkeit des Grenzstromes von der Temperatur für 2-Azido-6-methoxy-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat. Der gefundene Temperaturkoeffizient liegt mit ca. 1 % pro Grad in dem für einen Diffusionsgrenzstrom erwarteten Bereich. Das Vorliegen eines kinetisch oder durch Adsorption bedingten Grenzstromes kann durch dieses Resultat für 2-Azido-6-methoxy-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

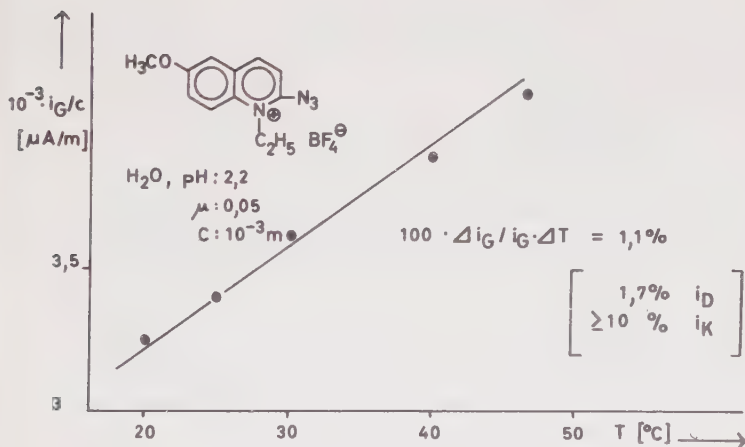


Abb. 8. Die Abhängigkeit des Grenzstromes des 2-Azido-6-methoxy-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat von der Temperatur.

d) Abhängigkeit des Grenzstromes vom Quecksilberdruck.

Ein weiteres Kriterium für das Vorliegen eines diffusionsbedingten Stromes gibt die Abhängigkeit des Grenzstromes vom Quecksilberdruck (Höhe des Quecksilberniveau-gefäßes).⁸⁵⁾ Die in die Gleichungen (21), (22) und (23) eingehenden Apparatekonstanten m und t_1 stehen in einem direkten Zusammenhang mit der korrigierten Höhe h des Quecksilberniveaus über der Kapillaröffnung, und zwar ist m proportional, t_1 umgekehrt proportional zu h .^{70m)}

$$(25) \quad m \sim h$$

$$(26) \quad t_1 \sim 1/h$$

Berücksichtigt man, daß unter bestimmten Bedingungen (die Geschwindigkeitskonstante muß klein und $n \cdot F \cdot p \cdot \bar{q} \cdot k \ll \bar{x}$ sein) (22) in (27) übergeht, läßt sich zeigen, daß der Diffusionsstrom der Wurzel aus h , der Adsorptionsstrom der Höhe h direkt proportional, der kinetische Strom von h unabhängig ist, vergleiche (28), (29) und (30).⁸⁵⁾

$$(27) \quad i_k = 0,51 \cdot n \cdot F \cdot p \cdot k \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot t_1^{2/3}$$

$$(28) \quad i_d = \text{konst} \cdot h^{1/2}$$

$$(29) \quad i_a = \text{konst} \cdot h^1$$

$$(30) \quad i_k = \text{konst} \cdot h^0$$

Die Gleichungen (28), (29) und (30) gelten nur bei normal tropfender Elektrode. Bei mechanisch geregelter Tropfzeit ($t_1 = \text{konst.}$) sind alle drei Arten von Grenzströmen $h^{2/3}$ proportional. Tabelle 11 zeigt die Abhängigkeit des Grenzstromes von der Niveauhöhe des Quecksilbers bei normal tropfender Elektrode und zwei verschiedenen Einstellungen. Bei großer Ausflußgeschwindigkeit des Quecksilbers wird der Stofftransport nicht mehr allein durch Diffusionsvorgänge bewerkstelligt.^{86) 87)} Dadurch wird der Grenzstrom etwas erhöht. $i_g/h^{1/2}$ wird bei sehr großem h auch bei Vorliegen eines Diffusionsgrenzstromes nicht ganz konstant bleiben.

Tabelle 11

Abhängigkeit des Grenzstromes i_g vom Quecksilberniveau h für 2-Azido-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat.

t_1	m	h^+	h	i_g	i_g/h	$i_g/h^{1/2}$
sec	mg/sec	cm	cm	μA	$\mu A/cm$	$\mu A/cm^{1/2}$
0,595	3,16	69	66,5	7,40	0,110	0,908
1,26	1,04	20	17,2	3,30	0,190	0,795

$h = h^+ - 3,1 m^{-1/3} t_1^{-1/3}$, wenn m (mg/sec), t_1 (sec) ⁸⁵⁾

$C = 1,045 \text{ mMol/Liter}$

Der Vergleich der Stromstärken bei zwei verschiedenen Höhen h des Quecksilberniveaus (Tabelle 11) schließt das Vorliegen eines kinetisch begrenzten Stromes eindeutig aus. Auch die Entscheidung zwischen einem durch Adsorption begrenzten und einem rein diffusionsbedingten Strom läßt sich nach Tabelle 11 zusammen mit den in den Kapiteln C 4a-c beschriebenen Ergebnissen leicht zugunsten des diffusionsbedingten Stromes treffen.

e) Bestimmung der Elektrodenreaktionswertigkeit n .

Die Elektrodenreaktionswertigkeit n ist definiert als die Zahl der Elektronen pro Depolarisatormolekül, die an der Elektrodenreaktion beteiligt sind. Ihre Bestimmung bei polarographischen Arbeiten mit organischen Depolarisatoren ist in zwei relativ seltenen Sonderfällen besonders einfach.

Im einen Sonderfall, der das Vorliegen eines reversiblen Redoxsystems voraussetzt, kann n aus der Steilheit der polarographischen Stufe ermittelt werden. ⁷⁰ⁿ⁾ Der zweite Sonderfall ist gegeben, wenn der Depolarisator zwei verschiedene, räumlich getrennte polarographisch aktive Gruppen trägt und für eine dieser Gruppen die Elektrodenreaktionswertigkeit n an einer Reihe anderer Depolarisatoren zuverlässig bestimmt wurde. In diesem Falle kann die Reak-

tionswertigkeit n der noch nicht untersuchten Gruppe aus dem Vergleich der erhaltenen Stufenhöhen ermittelt werden, vorausgesetzt, beide Gruppen werden bei genügend von einander verschiedenen Potentialen umgesetzt.^{85b)} Beispielsweise besitzt das 6-Nitro-2-azido-1-äthyl-chinolinium-ion neben der allen Azidiniumsalzen gemeinsamen N-Diazonium-Gruppe (Azidogruppe) noch die vielfältig untersuchte Nitrogruppe (s.u.).

Polarogramme von Depolarisatoren mit Nitrogruppen zeigen zwei getrennte Stufen. Die positivere Stufe entspricht der Reduktion der Nitrogruppe zum Hydroxylamin, entsprechend $n = 4$, die negativere der Reduktion des Hydroxylamins zum Amin, entsprechend $n = 2$ (Summe $n = 6$), wie das polarographische Verhalten substituierter Nitrobenzole erkennen läßt.^{88) 89)} Als Beispiel für substituierte Chinoline diene das 6-Nitro-chinolin-N-oxid⁹⁰⁾ und 6-Nitro-2-oxo-1-methyl-1,2-dihydro-chinolin. Letzteres wurde unter denselben Bedingungen wie die Azidiniumsalze vermessen.

Abb. 9 zeigt das Polarogramm des 6-Nitro-2-azido-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat. Aus dem Stufenverhältnis von 2:4:2 ergibt sich die Elektrodenreaktionswertigkeit n der Azidogruppe im 6-Nitro-2-azido-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat zu $n = 2$, ein Ergebnis, das mit der Reduktion der Azidiniumsalze auf chemischem Wege²⁾ im Einklang ist und allgemein für das polarographische Verhalten von Azidiniumsalzen postuliert werden kann, da alle in dieser Arbeit vermessenen Azidiniumsalze bei normierter Konzentration vergleichbare Stufenhöhen haben, vergleiche Tabelle 12.

Tabelle 12

Die Grenzstromstärken der 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate. ⁺⁾

Reg.-Nr.	X	i_g/C^0	Reg.-Nr.	X	i_g/C^0
50	H	3,68	54	CO ₂ C ₂ H ₅	3,35
44	NO ₂	3,58	57	Br	3,27
51	CH ₃	3,54	52	C ₆ H ₅	3,22
56	Cl	3,53	55	NH ₂	3,20
53	OCH ₃	3,38			

+) 2-Azido-6-amino-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat und 6-Nitro-2-azido-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat wurden abweichend von den Normbedingungen (s. S. 21) im Puffer pH = 6,88 bzw. 2,42 vermessen.

o) $\mu\text{A} \cdot \text{Liter}/\text{mMol}$

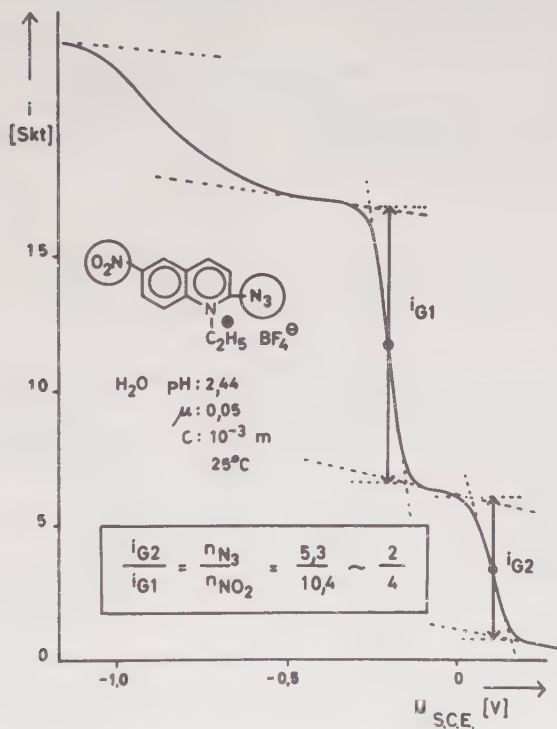


Abb. 9. Polarogramm des 6-Nitro-2-azido-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat.

5) Analyse der polarographischen Stromspannungskurve.

In den vorangegangenen Abschnitten fanden sich bereits mehrfach Hinweise auf irreversibles Verhalten bei

der Polarographie der 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate. Es scheint aussichtsreich, die erhaltenen Stromspannungskurven anhand der Gleichung der irreversiblen kathodischen Reduktionsstufe zu diskutieren.

a) Die Gleichung der irreversiblen kathodischen Reduktionsstufe.

Die Gleichung der irreversiblen kathodischen Reduktionsstufe (31) wurde sowohl exakt ⁹¹⁾ wie nach einem Näherungsverfahren ^{70y)} berechnet. Im Ergebnis unterscheiden sich beide Methoden nur um ein konstantes Glied (0,814 statt 0,886 vor der Geschwindigkeitskonstante).

$$(31) \quad E = E^0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i_d - i}{i} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln 0,886 k_e^0 \sqrt{\frac{t_1}{D}}$$

α ist neben k_e^0 eine die Hemmung der Durchtrittsreaktion (Elektronenaustausch mit der Elektrodenoberfläche) charakterisierende Größe, k_e^0 (cm/sec) ist die Geschwindigkeitskonstante der Durchtrittsreaktion beim Standard- (Normal-) Potential E^0 , D ist der Diffusionskoeffizient des Depolarisators, t_1 die Tropfzeit der Elektrode.

(31) läßt sich nach der Näherungsmethode aus dem Ansatz (32) ableiten, wobei $k_{e-} = k_e^0 \exp(-\alpha n \cdot F(E - E^0)/RT)$ ist und $(Ox)_0$ aus der Ilković - Gleichung erhalten werden kann. ^{70y)} (32) setzt voraus, daß die Elektrodenreaktion streng einseitig abläuft, d.h. die Gegenreaktion nach Gleichung (33) nicht zum Zuge kommt.

$$(32) \quad i = i_{\text{Red}} = n \cdot F \cdot \bar{q} \cdot k_{e-} \cdot (Ox)_0$$

$$(33) \quad -i_{Ox} = n \cdot F \cdot \bar{q} \cdot k_{e+} \cdot (Red)_0$$

Potentialbestimmend ist demnach allein die Höhe des "Aktivierungsberges", den der Depolarisator an der Elektrode zu überwinden hat, und (31) behält ihre Gültigkeit unabhängig vom weiteren Schicksal des reduzierten Teil-

chens. So können sich beispielsweise nachgelagerte Reaktionen im Falle einer streng irreversiblen Durchtrittsreaktion nicht potentialbestimmend auswirken, und die Gültigkeit von (31) kann das Vorliegen einer solchen nachgelagerten Reaktion weder ausschließen noch beweisen. Andererseits ist der Fall denkbar, daß das Elektrodenreaktionsprodukt oder eines seiner möglichen Folgeprodukte die Höhe des "Aktivierungsberges" selbst beeinflußt, was z.B. durch Annahme grenzflächenaktiver Eigenschaften plausibel wäre. a) In einem solchen Falle würde man eine Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Depolarisatorkonzentration erwarten, die (31) selbstverständlich nicht erfassen kann.

Ebenfalls von Gleichung (31) nicht erfaßt wird der Einfluß des Leitelektrolyten auf das Halbstufenpotential, der besonders im Falle eines nicht-spezifischen Salzefektes ⁷⁵⁾ recht erheblich sein kann. Durch Einführung eines Zusatzgliedes hat man versucht, diesen Gegebenheiten Rechnung zu tragen. Wir erhalten dann Gleichung (34), ^{70p)}

$$(34) \quad E = E^0 + \psi \left(1 - \frac{z}{\alpha n}\right) + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i_d - i}{i} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln 0,886 k_e^0 \left| \frac{t_1}{D} \right|$$

wobei z die Ladung des Depolarisators darstellt. ψ ist eine aus der Theorie der elektrolytischen Doppelschicht an der Elektrodenoberfläche ableitbare Größe, das sog. Psi-Potential. ^{70q)} Es ist als der mittlere Wert des elektrostatischen Potentials im Ionenradienabstand von der Elektrode in bezug auf das Lösungsinere definiert. Der Wert von ψ läßt sich, wenn keine spezifische Adsorption stattfindet, theoretisch nach (35) berechnen. ^{70q)}

$$(35) \quad \sigma = G (E^+ - \psi) = \pm \left[\frac{\epsilon RT}{2 \pi} \left| \sum_i \left(\exp \left(- \frac{z_i \cdot F \cdot \psi}{RT} \right) - 1 \right) C_i \right| \right]$$

Die Symbole in dieser Gleichung haben folgende Bedeutung: σ ist die Ladungsdichte an der Elektrodenoberfläche, G die integrale Kapazität der Helmholtz'schen Doppelschicht, bezogen auf 1 cm^2 , E^+ das Potential bezogen auf das elektro-

kapillare Nullpotential, C_i die Konzentration des i -ten Ions mit der Wertigkeit z_i und ϵ die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels in der elektrolytischen Doppelschicht. ^{70q)}

Man kann annehmen, daß bei Zusatz eines zweiten (organischen) Lösungsmittels zur (wäßrigen) Analysenlösung des Depolarisators die Dielektrizitätskonstante in der Doppelschicht verändert wird. Besonders groß wird erwartungsgemäß diese Änderung sein, wenn das zweite Lösungsmittel sich bevorzugt in der Umgebung der Elektrode anreichert. ⁷⁸⁾ Obwohl es (noch) nicht möglich ist, eine auf die Elektrodenumgebung begrenzte Änderung der Dielektrizitätskonstante experimentell zu bestimmen, ermöglicht uns (34) mit Hilfe von (35), auch den Einfluß des Lösungsmittels wenigstens qualitativ zu verstehen.

Anmerkung

a) Der Einfluß, den grenzflächenaktive, aber polarographisch inaktive und durch Diffusion aus dem Lösungsinnen an die Elektrodenoberfläche gelangende Stoffe auf den Depolarisationsvorgang ausüben, ist untersucht worden. ^{70r)} Solche Stoffe bewähren sich häufig als Maximadämpfer. Das Ausbleiben von Maxima bei der Polarographie der 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate über einen großen Tropfzeitbereich könnte man als Hinweis auf die Beteiligung eines solchen grenzflächenaktiven Teilchens ansehen.

b) Ermittlung des Durchtrittsfaktors α .

Bei Einhaltung von Normbedingungen bleiben alle das Psi-Potential beeinflussenden Größen konstant, wir können dann die einfachere Gleichung (31) benutzen, um den Zusammenhang zwischen n , α und der Steilheit der polarographischen Kurve zu erfassen. Den Richtungsfaktor der kathodischen Reduktionsstufe in einem beliebigen Punkt erhalten wir durch Differentiation von (31) zu (36). Die Neigung beim Halbstufenpotential erhalten wir, wenn wir in (36)

$i = i_d/2$ einsetzen. Bei der Ermittlung des Produktes $n \cdot \alpha$ nach Stackelberg (vergl. Abschnitt C 1) ^{70s) 71)} gilt dann (37).

$$(36) \quad \frac{di}{dE} = - \frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \frac{i \cdot (i_d - i)}{i_d}$$

$$(37) \quad \overline{AB} = 102,7/\alpha n \quad (T = 25^\circ \text{C})$$

Die Beziehung für das Indexpotential E_i (vergl. Abschnitt C 1) wird durch Differenzbildung nach (38) zu (39) erhalten.

$$(38) \quad E_i = (E)_i = 3i_d/4 - (E)_i = i_d/2$$

$$(39) \quad E_i = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F \cdot \alpha} \lg 3$$

Bei konstanter Tropfzeit wird auch das dritte Glied in (31) konstant. Die Symmetrie der Stromspannungskurve folgt unmittelbar aus der vereinfachten Gleichung (40). Der Richtungsfaktor der Geraden, die man durch Antragen der Größe $\lg \frac{i_d - i}{i}$ gegen das Potential E erhält (logarithmische Analyse), ^{70s)} ist dann $\alpha \cdot n \cdot F / 2,303 \cdot R \cdot T$

$$(40) \quad E = \text{konst} + \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \ln \frac{i_d - i}{i}$$

Die experimentell nach (37) und (39) ermittelten Werte des Durchtrittsfaktors für die 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Die logarithmische Analyse des Grundkörpers der Reaktionsserie, 2-Azido-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat, zeigt Abb. 10.

Tabelle 13

Stufensteilheit der Polarogramme der 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate.

Reg. Nr.	X	$\overline{AB}^{+)}$ mV	$E_i^{+)}$ mV	α
44	NO ₂	99	31	0,47
54	CO ₂ C ₂ H ₅	130	36	0,39
50	H	140	41	0,36
56	Cl	141	42	0,35
57	Br	151	42	0,34
53	OCH ₃	146	43	0,33
55	NH ₂	145	44	0,33
51	CH ₃	152	45	0,32
52	C ₆ H ₅	157	45	0,32

+)
Mittelwert aus 8 Einzelpolarogrammen.

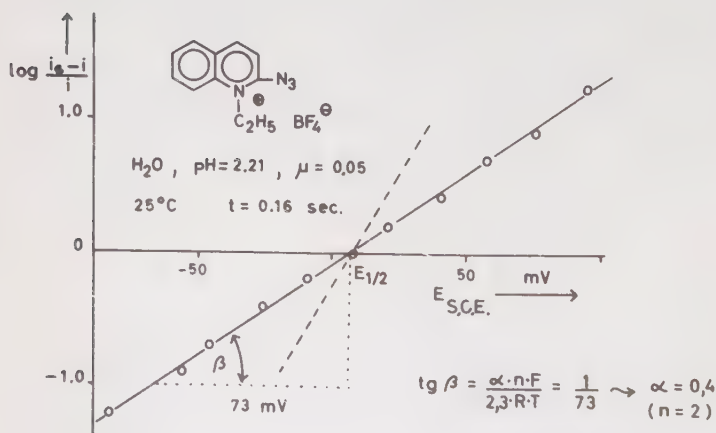


Abb. 10. Die logarithmische Analyse für 2-Azido-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat.

c) Beweis der Irreversibilität.

Von der Gleichung der reversiblen polarographischen Stufe ^{7ot)} unterscheidet sich Gleichung (31) durch die Einführung des Durchtrittsfaktors α und das zweite logarithmische Glied. Die Symmetrieeigenschaften der polarographischen Stufen der 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate und die Tropfzeitabhängigkeit ihrer Halbstufenpotentiale (vergl. Abschnitt C 3a) stehen mit (31) in gutem Einklang, insbesondere stimmt das aus der logarithmischen Analyse der polarographischen Kurve ermittelte α mit dem aus der Tropfzeitabhängigkeit des Halbstufenpotentials ermittelten innerhalb der Fehlerbreite überein. Erst diese Übereinstimmung der auf verschiedenen Wegen ermittelten Werte für den Durchtrittsfaktor kann das Vorliegen eines reversiblen zweistufigen Elektrodenprozesses mit Radikalzwischenstufe, der u.U. die gleiche Steilheit der polarographischen Kurve verursachen könnte, ⁹²⁾ ausschließen und damit das Vorliegen eines im Sinne von (31) (stark) irreversiblen Elektrodenprozesses beweisen.

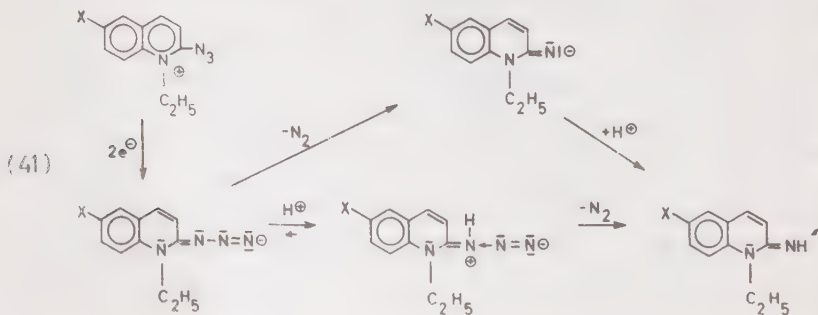
6) Diskussion des möglichen Mechanismus der Elektrodenreaktion.

Einer erschöpfenden und restlos befriedigenden Diskussion des Mechanismus der polarographischen Reduktion der 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate stehen einige entscheidende Mängel entgegen.

Die Analyse der Polarogramme gestattet im Falle einer irreversiblen Elektrodenreaktion keine Aussagen über Vorgänge, die dem langsamsten Teilschritt nachgelagert sind. Aufnahme von Strom-Zeit-Kurven vom Beginn des Tropfenwachstums bis zum Tropfenabfall, ^{7ou)} schnelle Umkehr der angelegten Spannung ^{7ov)} und Aufnahme oszillographischer Strom-Spannungs-Kurven ^{7ow)} seien als Beispiele für Hilfsmittel genannt, die in solchen Fällen weitergehende Aussagen ermöglichen könnten.

In den Schwierigkeiten, die einer Isolierung und Identifizierung der Reaktionsprodukte wegen des verschwindend kleinen Stoffumsatzes unter polarographischen Bedingungen entgegenstehen, liegt ein zweiter Mangel begründet. Auf die Gefahren, die einer Übertragung der Ergebnisse einer Elektrolyse in größerem Maßstab - auch wenn diese unter Bedingungen durchgeführt wird, die den polarographischen äußerst ähnlich sind - sei ausdrücklich hingewiesen. Ein auffallendes Beispiel geben die Bemühungen, die Reaktionsprodukte bei der Polarographie von Aryldiazoniumsalzen zu identifizieren. ^{93) 94)} ^{95) 96)} Andererseits sind in vielen Fällen chemisches und elektrochemisches Reduktionsprodukt identisch. Als Hypothese, die ihre Stütze in der experimentell bestimmten Elektrodenreaktionswertigkeit $n = 2$ der Azidiniumsalze findet, seien 2-Imino-1-äthyl-6-X-1,2-dihydro-chinoline als Endprodukte der Elektrodenreaktion angenommen.

Der Elektrodendurchtrittsreaktion, die bei irreversiblen Elektrodenprozessen allgemein als langsamster Schritt aufgefaßt werden kann, sind, wie die pH-Unabhängigkeit der gefundenen Halbstufenpotentiale beweist, keine Reaktionsschritte mit Protonenbeteiligung vorgelagert. Bei der gleichzeitigen Übertragung von zwei Elektronen auf ein Azidiniumkation sollte zunächst ein Anion mit identischer Atomgruppierung entstehen. Ein analoges Anion wurde schon früher bei der alkalischen Hydrolyse von Triazatrimethincyaninen in der Benzthiazolreihe postuliert, ³⁾ das auch im Falle möglicher Resonanzstabilisierung keine lange Lebensdauer besitzen dürfte.



Im sauren Medium erwartet man einen protonenkatalysierten Zerfall. Durch Protonierung des α - Stickstoffatoms werden zwei abgesättigte Molekeln vorgebildet, die sicher unter Energieabgabe schnell dissoziieren. Eine Verzweigung der Zerfallskette etwa nach (41) oder über mehrfach protonierte Zwischenprodukte ist nicht auszuschließen.

D. Zusammenfassung und Ausblick.

Sieben neue 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate 3 wurden in Analogie zu anderen Azidiniumsalzen ^{1) 55)} synthetisiert und zusammen mit dem bereits früher ¹⁾ dargestellten Grundkörper und 2-Azido-6-methoxy-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat ¹⁾ auf ihr polarographisches Verhalten untersucht.

Ihre Darstellung gelingt durch Quarternierung von 2-Chlor-6-X-chinolin 8 und Umsetzung der erhaltenen, reaktiven "Chlorquartärsalze" 32 mit Natriumazid in Methanol ¹⁾ oder wäßriger, methanolischer Pufferlösung, bzw. durch "Diazotierung" eines substituierten 2-Hydrazono-1-äthyl-1,2-dihydro-chinolins. Die Ausarbeitung eines neuen, durch jüngere Veröffentlichungen ^{47) 48)} vorgezeichneten Syntheseweges, bei dem die Zwischenstufe der 2-Chlor-6-X-chinoline übersprungen werden könnte, dürfte die von 6-X-Chinolinen ausgehende Darstellung der 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate künftig vereinfachen.

2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate werden in zweielektronischer, stark irreversibler Reaktion polarographisch reduziert. Der Durchtrittsfaktor α ist kleiner als 0,5. Langsamster Schritt der Reduktion scheint der Elektronenaustausch an der Elektrodenoberfläche zu sein. Unter Protonenbeteiligung ablaufende Reaktionsschritte sind nicht vorgelagert, wie die Unempfindlichkeit der Halbstufenpotentiale gegenüber pH-Änderungen beweist.

Das durch Übergang von 2 Elektronen auf Azidiniumkationen entstehende hypothetische Anion wurde bereits früher ³⁾

als Zwischenprodukt einer chemischen Reaktion postuliert.

Die gemessenen Stromspannungskurven erfüllen die Gleichung der irreversiblen kathodischen Reduktionsstufe. Gleiches gilt für die Tropfzeitabhängigkeit der Halbstufenpotentiale. Zusatz organischer Salze und Lösungsmittel kann eine wesentliche Verschiebung des Halbstufenpotentials verursachen.

Die durch Substitution bedingte Verschiebung des Halbstufenpotentials läßt sich mit σ'_p -Konstanten korrelieren. Die Erweiterung der Korrelation der Halbstufenpotentiale auf σ'_m -Konstanten bei Substitution des Chinolinrings in 5- bzw. 7-Stellung scheint wünschenswert und aussichtsreich.

Der Mechanismus der Elektrodenreaktion konnte nicht in alle Einzelheiten aufgeklärt werden. Durch Anwendung verfeinerter, z.B. oszillographischer Untersuchungsmethoden sind weitere Einblicke zu erwarten.

E. Literaturverzeichnis.

- 1) H. Balli, F. Kersting, Liebigs Ann. Chem. 647, 1 (1961)
- 2) H. Balli, Liebigs Ann. Chem. 647, 11 (1961)
- 3) H. Balli, Privatmitteilung
- 4) G. Henseke, G. Hanisch, Liebigs Ann. Chem. 643, 184 (1961)
- 5) R.H. Manske, M. Kulka, Org. Reactions,
Verlag J. Wiley, New York 1953, Bd.7 S.59
- 6) G.S. Sidhu, G. Thyagarajan, S. Ansari,
Liebigs Ann. Chem. 627, 218 (1959)
- 7) A. Ricci, Ann. Chimica (Roma), 48, 985 (1958),
C.A. 53, 8132e
- 8) P. Friedländer, R. Fritsch, Mh. Chem. 23, 538 (1902)
- 9) J. Meisenheimer, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1848 (1926)
- 10) R.C. Elderfield, Elderfield's Heterocyclic Compounds,
Verlag J. Wiley, New York 1952, Bd.4 S.239
- 11) G. Buchmann, R. Nies, J. prakt. Chem. 16, 215 (1962)
- 12) C.B. Bachmann, D.E. Cooper, J. org. Chemistry 9, 302 (1944)
- 13) O. Wiedman, Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 265 (1886)
- 14) R.E. Lutz, G. Ashburn, J.A. Freek,
J. Amer. chem. Soc. 68, 1285 (1946)
- 15) R.E. Lutz, G. Ashburn, R.J. Rowlett,
J. Amer. chem. Soc. 68, 1322 (1946)
- 16) J.D. Capps, J. Amer. chem. Soc. 69, 176 (1947)
- 17) M. Henze, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1566 (1936)
- 18) R.C. Elderfield, Elderfield's Heterocyclic Compounds,
Verlag J. Wiley, New York 1952, Bd.4 S.243
- 19) F. Montanari, L. Pentemalli, Gazz. chim. Ital. 83, 273 (1953)
C.A. 47, 12387h
- 20) T. Yoshikawa, J. pharmac. Soc. Japan (Yakugakuzasshi),
81, 1601 (1961), C.A. 56, 11567g
- 21) A. Einhorn, R. Lauch, Liebigs Ann. Chem. 243, 342 (1888)
- 22) R.C. Elderfield, Elderfield's Heterocyclic Compounds,
Verlag J. Wiley, New York 1952, Bd.4 S.250f
- 23) A.E. Tschitschibabin, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 1883 (1923)
- 24) E.J. Conolly, J. chem. Soc. (London) 127, 2083 (1925)
- 25) R.C. Elderfield, Elderfield's Heterocyclic Compounds,
Verlag J. Wiley, New York 1952, Bd.4 S.231

- 26) A. Hantzsch, M. Kalb, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 3109 (1899)
27) H. Decker, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 2568 (1903)
28) K. Neudlinger, M. Chur, J. prakt. Chem. (2) 89, 475 (1914)
29) H. Decker, J. prakt. Chem. (2) 45, 161 (1892)
30) W.H. Perkin, R. Robinson,
J. chem. Soc. (London) 103, 1977 (1913)
31) O. Fischer, H. Guthmann, J. prakt. Chem. (2) 93, 379 (1916)
32) H. Decker, A. Kaufmann, J. prakt. Chem. (2) 84, 219 (1911)
33) J. Howitz, H. Fraenkel, Liebigs Ann. Chem. 396, 53 (1913)
34) O. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 3674 (1901)
35) H. R. Ing, J. chem. Soc. (London) 1931, 2202
36) K. Mislow, J.B. Koepfli, J. Amer. chem. Soc. 68, 1553 (1946)
37) A. Rieche, E. Schmitz, P. Dietrich, Chem. Ber. 92, 2239 (1959)
38) H. Decker, J. prakt. Chem. (2) 64, 95 (1901)
39) O. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 3682 (1901)
40) H. Decker, J. prakt. Chem. (2) 45, 172 (1892)
41) H. Gross, J. Gloede, Chem. Ber. 96, 1387 (1963)
42) F.M. Hamer, J. chem. Soc. (London) 1928, 209
43) O. Fischer, H. Guthmann, J. prakt. Chem. (2) 93, 381 (1916)
44) O. Fischer, R. Berckhemer, J. Ulbricht,
Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 3682 (1902)
45) H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil,
J. prakt. Chem. (2) 154, 111 (1940)
46) H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H.J. Sasse,
Chem. Ber. 89, 2060 (1956)
47) H. Larive, R.J. Dennilaule, Eastman Kodak Co.,
U.S. 3.149.105 (1964), C.A. 61, P 14830a
48) N.N. Svesnikov, N.A. Damir,
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 164, 1077 (1965)
49) H. Balli, F. Kersting, Liebigs Ann. Chem. 663, 96 (1963)
50) H. Balli, Angew. Chem. 76, 995 (1964)
51) vgl. G. Henseke, G. Hanisch,
Liebigs Ann. Chem. 643, 184 (1961)
52) vgl. H. Quast, Dissertation Univ. Marburg 1963
53) A. Pinner, Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 356 (1883)
54) S. Hünig, Angew. Chem. 76, 400 (1964)
55) R. Maul, Dissertation Univ. Marburg 1964
56) W. Schöniger, Mikrochim. Acta (Wien) 1955, 123

- 57) vgl. J.E. Eisch, J. Org. Chem. 27, 1318 (1962)
- 58) vgl. W.H. Perkin, R. Robinson,
J. chem. Soc. (London) 103, 1977 (1913)
- 59) vgl. F.M. Hamer, J. chem. Soc. (London) 1928, 209
- 60) C.E. Kaslow, M. Hayek, J. Amer. chem. Soc. 73, 4986 (1951)
- 61) S.G. Waley, J. chem. Soc. (London) 1948, 2010
- 62) vgl. O. Fischer, Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 3682 (1901)
- 63) E. Fourneau, M. Tréfouel, A. Wancolle,
Bull. Soc. chim. France 47, 738 (1930)
- 64) vgl. H. Decker, J. prakt. Chem. (2) 45, 172 (1892)
- 65) vgl. O. Fischer, H. Guthmann,
J. prakt. Chem. (2) 93, 381 (1916)
- 66) vgl. O. Fischer, R. Berckhemer, J. Ulbricht,
Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 3682 (1902)
- 67) vgl. J.D. Capps, C.S. Hamilton,
J. Amer. chem. Soc. 60, 2104 (1938)
- 68) vgl. L. Katz, J. Amer. chem. Soc. 73, 4007 (1951)
- 69) S. Wolf, Angew. Chem. 72, 449 (1960)
- 70) J. Heyrovsky, J. Kuta, Grundlagen der Polarographie,
Akademie-Verlag, Berlin 1965, S.187, S.367 Gl.145
- b) s.S. 356 Gl.139 n) s.S. 234ff
- c) s.S. 186 Gl.29 p) s.S. 200 Gl.57a
- d) s.S. 4 q) s.S. 196ff
- e) s.S. 56ff r) s.S. 264ff
- f) s.S. 307ff s) s.S. 105ff
- g) s.S. 253ff, S. 260ff t) s.S. 97ff
- h) s.S. 59 u) s.S. 114
- i) s.S. 313 v) s.S. 453
- k) s.S. 255 w) s.S. 471
- l) s.S. 69ff x) s.S. 367 Gl.145
- m) s.S. 67f y) s.S. 181ff
- 71) M. v. Stackelberg, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.
45, 446 (1939)
- 72) L. Michaelis, Chem. Reviews 16, 243 (1935)
- 73) L. Michaelis, M.P. Schubert, Chem. Reviews 21, 437 (1938)
- 74) C.W. Miller, Weissberger's Technique of Organic Chemistry,
Interscience Publisher, New York 1960, Bd.1 Teil IV S.3828
- b) s.S. 3230ff c) s.S. 3232
- 75) W.H. Reinmuth, L.B. Rogers, L.E. Hummelstedt,
J. Amer. chem. Soc. 81, 2947 (1959)

- 76) S.R. Missan, E.J. Becher, L. Meites,
J. Amer. chem. Soc. 83, 58 (1961)
- 77) M.v.Stackelberg; Houben-Weyl, Methoden der Organischen
Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955, Bd.III,2
S.318/341 b) s.S. 305 c) s.S. 337f
- 78) K. Schwabe, Progress in Polarography,
Interscience Publishers, New York 1962, Bd.1 S.333ff
- 79) M. Shikata, I. Tachi,
Collect. czechoslov. chem. Commun. 10, 368 (1938)
- 80) J. Hine, J. Amer. chem. Soc. 82, 4877 (1960)
- 81) H. van Bekkum, P.E. Verkade, B.M. Wepster,
Recueil Trav. chim. Pays-Bas 78, 815 (1959)
- 82) P. Zuman, Advances in Polarography,
Pergamon Press, New York 1960, Bd.2,3 S.812
- 83) P. Zuman, Review of Polarography (Japan) 11, 102 (1963)
- 84) H.W. Nürnberg, Angew. Chem. 72, 433 (1960)
- 85) P. Zuman, Organic Polarographic Analysis,
Pergamon Press, Oxford 1964, S.22 b) s.S. 53
- 86) J.J. Lingane, B.A. Loveridge,
J. Amer. chem. Soc. 72, 438 (1950)
- 87) H. Strehlow, M.v.Stackelberg,
Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54, 51 (1952)
- 88) J. Pearson, Trans. Faraday Soc. 44, 683 (1948)
- 89) J.E. Page, J.W. Smith, J.G. Waller,
J. physic. Colloid. Chem. 53, 545 (1949)
- 90) G. Horn, Acta chim. Acad. Sci. hung. 33, 287 (1963)
- 91) J. Koutecky, Collect. czechoslov. chem. Commun. 18, 597 (1953)
- 92) R. Brdicka, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 314 (1941)
- 93) R.M. Eloffson, Canad. J. Chem. 36, 1207 (1958)
- 94) P. Rüetschi, G. Trümpler, Helv. chim. Acta 36, 1649 (1953)
- 95) J.K. Kochi, J. Amer. chem. Soc. 77, 3208 (1955)
- 96) E.R. Atkinson, J. Amer. chem. Soc. 75, 983 (1953)
- 97) I.M. Kolthoff, J.J. Lingane, Polarography,
Interscience Publishers, New York 1952, Bd.1 S.204
- 98) A. Streitwieser, C. Perrin,
J. Amer. chem. Soc. 86, 4938 (1964)
- 99) H.E. Bachofner, F.M. Beringer, L. Meites,
J. Amer. chem. Soc. 80, 4269 (1958)
- 100) L.E. Hummelstedt, L.B. Rogers,
J. electrochem. Soc. 106, 248 (1959)

Experimenteller Teil

Erläuterungen

Die angegebenen Schmelzpunkte sind mit einer Koflerapparatur bestimmte, korrigierte Mikroschmelzpunkte, soweit nicht etwas anderes vermerkt ist.

Die Halogenanalysen wurden nach der Vorschrift von Schöniger 56) ausgeführt.

Die Verbrennungsanalysen wurden von der Fa. Ilse Beetz, Mikroanalytisches Laboratorium Kronach/Ofr. vorgenommen.

6-Brom-chinolin 57)

253 g (1,2 Mol) 4-Brom-acetanilid, 320 g (1,2 Mol) 85%- ige Arsenpentoxidlösung, 40 g Eisen - II - sulfat, 70 g in 350 ccm Glycerin gelöste Borsäure, 200 ccm 85%- ige Phosphorsäure und 350 ccm konzentrierte Schwefelsäure wurden unter Rühren 10 Std. auf 145-150 °C erhitzt.

Nach Zusatz von Eis und überschüssigem Alkali wurden die flüchtigen Anteile durch überhitzten Wasserdampf übergetrieben, in Chloroform aufgenommen und die getrocknete Chloroformlösung mit ca. 5 ccm Acetanhydrid erhitzt. Nach Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure wurde das Bromchinolin durch Alkali freigesetzt, erneut in Chloroform aufgenommen und destillativ gereinigt.

Sdp._{1,3} = 110 °C, 169 g (69%), hellgelbe ölige Flüssigkeit.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Oxo-1-methyl-6-X-1,2-dihydro-chinoline

mit den Substituenten X = H, CH₃, C₆H₅, CO₂C₂H₅, Cl, Br

Eine 3- bis 5- molare Lösung des 6-X-Chinolin in Benzol oder Chloroform wird bei 50-60 °C durch Zutropfen eines leichten Überschusses frisch destillierten Dimethylsulfats umgesetzt. Nach dem Erkalten werden die suspendierten Kristalle durch Ausschütteln mit dem doppelten Volumen Wasser gelöst. Die zurückbleibende organische Phase wird nachextrahiert.

Zur weiteren Umsetzung wird die doppelte molare Menge Kaliumhexacyano-III-ferrat in siedendem Wasser (750-800 ccm pro Mol K₃Fe(CN)₆) gelöst, die fertige Lösung auf 30 bis 35 °C abgekühlt und mit dem doppelten Volumen Methylenchlorid oder Toluol vereinigt. Die frisch bereitete wäßrige Quartärsalzlösung und die dreifache molare Menge 3- bis 4-normaler Natronlauge werden abwechselnd portionsweise in die Lösung des Oxidans eingegossen. Nach Zugabe jeder einzelnen Portion wird intensiv geschüttelt. Zuletzt wird die organische Schicht abgetrennt und die wäßrige Reaktionslösung nachextrahiert.

Das rohe 2-Oxo-1-methyl-6-X-1,2-dihydro-chinolin kristallisiert nach Zugabe von Ligroin oder Petroläther zur stark eingeeengten Toluollösung. Lösungen in Methylenchlorid werden vollständig eingedampft und das Rohprodukt durch Schütteln mit Essigester, Ligroin oder Tetrachlormethan gewaschen.

2-Oxo-1-methyl-1,2-dihydro-chinolin 18 ⁵⁸⁾

Aus 140 g (1,1 Mol) frisch destilliertem Chinolin, 130 ccm Dimethylsulfat, 720 g (2,2 Mol) Kalium-hexacyano-III-ferrat und 130 g (3,3 Mol) Natriumhydroxid. Reinigung durch Destillation.

Sdp._{1,5} = 172 °C, Schmp. 71-73 °C, 143 g (84%)
Lit.-Schmp. 74 °C ⁵⁸⁾

2-Oxo-1,6-dimethyl-1,2-dihydro-chinolin 19 ⁵⁹⁾

Aus 78,5 g (0,55 Mol) techn. 6-Methyl-chinolin, 60 ccm Dimethylsulfat, 365 g (1,1 Mol) Kaliumhexacyanoferrat-III und 68,0 g (1,70 Mol) Natriumhydroxid. Reinigung durch Destillation.

Sdp._{0,2} = 145 °C, Schmp. 83-84 °C, 72,0 g (76%)
Lit.-Schmp. 82-84 °C ⁵⁹⁾

2-Oxo-1-methyl-6-phenyl-1,2-dihydro-chinolin 20

Aus 10,3 g (0,05 Mol) 6-Phenyl-chinolin ⁶⁰⁾ (Schmp. 169-173 °C), 7,00 g (0,055 Mol) Dimethylsulfat, 33,2 g (0,1 Mol) Kaliumhexacyanoferrat-III und 6,00 g (0,1 Mol) Natriumhydroxid. Reinigung durch Destillation.

Sdp._{0,005} = 190 °C, Schmp. 139-141 °C, 5,20 g (44%)

Analysenprobe aus wässrigem Methanol, anschließend scharfes Trocknen, Schmp. 140-141 °C.

C₁₆H₁₃ON (235,3) Ber. 681,67 H₅,57 N₅,31 Gef. 681,51 H₅,46 N₅,04

2-Oxo-1-methyl-6-äthoxycarbonyl-1,2-dihydro-chinolin 21

Aus 20,1 g (0,1 Mol) 6-Äthoxycarbonyl-chinolin⁶¹⁾ (Schmp. 52-53 °C), 13,5 g (0,107 Mol) Dimethylsulfat, 66,0 g (0,2 Mol) Kaliumhexacyanoferrat-III und 12,0 g (0,3 Mol) Natriumhydroxid.

Schmp. 125-135 °C, 15,3 g (66%)

Die Analysenprobe wurde destilliert (Sdp. $0,02 = 170$ °C) und aus Ligroin mit Zusatz von 30% Essigester umkristallisiert, Schmp. 139-141 °C.

$C_{13}H_{13}O_2N$ (231,3) Ber. C67,52 H5,67 N6,06 Gef. C67,45 H5,42 N6,07

6-Chlor-2-oxo-1-methyl-1,2-dihydro-chinolin 23⁶²⁾

Aus 66,5 g (0,4 Mol) 6-Chlor-chinolin⁶³⁾, 57 ccm Dimethylsulfat, 270 g (0,82 Mol) Kaliumhexacyanoferrat-III und 50 g (1,2 Mol) Natriumhydroxid.

Schmp. 145-149 °C, 68,7 g (87%), Lit.-Schmp. 150 °C⁶²⁾

6-Brom-2-oxo-1-methyl-1,2-dihydro-chinolin 24⁶⁴⁾

Aus 100 g (0,48 Mol) 6-Brom-chinolin, 70 ccm Dimethylsulfat, 320 g (0,96 Mol) Kaliumhexacyanoferrat-III und 56,5 g (1,44 Mol) Natriumhydroxid.

Schmp. 135-144 °C, 74,3 g (65%), Lit.-Schmp. 145 °C⁶⁴⁾

6-Nitro-2-oxo-1-methyl-1,2-dihydro-chinolin 22⁶⁵⁾

35,0 g (0,22 Mol) 2-Oxo-1-methyl-1,2-dihydro-chinolin (Schmp. 71-73 °C) wurden in 230 ccm Salpetersäure der Dichte $1,41 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (aus 185 ccm konzentrierter und 44 ccm rauchender Salpetersäure) suspendiert und unter Rühren langsam erwärmt. Unter Bildung nitroser Gase setzte bei ca. 110 °C exotherme Reaktion ein. Anschließend wurde noch 15 Min. zum Sieden erhitzt, abgekühlt und auf ca. 500 g Eis gegossen. Das abgenutschte Rohprodukt wurde mit verdünntem Ammoniak und Wasser bis zur neutralen Reaktion der Wasch-

flüssigkeit gewaschen. Nach scharfem Trocknen wurde destilliert.

Sdp.₄ = 231 °C, Schmp. 225,5-226,5 °C, 33,7 g (74%)

Lit.-Schmp. 226 °C ⁶⁵⁾

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Chlor-6-X-chinoline 8

mit den Substituenten X = CH₃, C₆H₅, CO₂C₂H₅, NO₂, Cl, Br

Das scharf getrocknete 2-Oxo-1-methyl-6-X-1,2-dihydrochinolin wurde in 0,5- bis 1-molarer Lösung in o-Dichlorbenzol mit einem mäßigen Überschuß (1,1 bis 1,2-fache molare Menge) Brenzcatechinphosphortrichlorid ("BPT") ⁴¹⁾ langsam unter Rühren auf 140-145 °C erwärmt. Ein nicht näher untersuchtes Zwischenprodukt, das bei ca. 110 °C aus der Lösung ausfällt, zersetzt sich beim weiteren Erhitzen. Nach Abklingen der Gasentwicklung ist die Reaktion beendet. Zur Aufarbeitung wird die Hauptmenge des o-Dichlorbenzols unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Benzol oder Methylenchlorid aufgenommen und mehrmals mit verdünnter Sodalösung und Wasser durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird die Lösung eingedampft und der Rückstand durch Destillation gereinigt.

Man beachte die Abweichungen in der Aufarbeitung bei 2-Chlor-6-nitro-chinolin und 2-Chlor-6-äthoxycarbonyl-chinolin.

2-Chlor-6-methyl-chinolin 25 ⁵⁹⁾

Aus 7,00 g (40,5 mMol) 2-Oxo-1,6-dimethyl-1,2-dihydrochinolin (Schmp. 83-84 °C) und 12,0 g (45,0 mMol) BPT in 70 ccm o-Dichlorbenzol. Reinigung durch Sublimation (120 °C/0,2 Torr), Schmp. 113-114 °C, 5,98 g (83%).

Lit.-Schmp. 111-112 °C ⁵⁹⁾

2-Chlor-6-phenyl-chinolin 26

Aus 4,37 g (18,2 mMol) 2-Oxo-1-methyl-6-phenyl-1,2-dihydrochinolin (Schmp. 140-141 °C) und 5,00 g (20,4 mMol) BPT in

40 ccm o-Dichlorbenzol.

Sdp._{0,6} = 178-180 °C, Schmp. 100-108,5 °C, 3,77 g (86%)

Analysenprobe aus Ligroin, Schmp. 110-110,5 °C

C₁₅H₁₀NCl (239,7) Ber. C75,15 H4,21 N5,85 Gef. C75,10 H4,33 N5,68

2-Chlor-6-äthoxycarbonyl-chinolin 27

Aus 8,92 g (38,6 mMol) 2-Oxo-1-methyl-6-äthoxycarbonyl-1,2-dihydro-chinolin (Schmp. 126-137 °C) und 12,2 g (49,7 mMol) BPT in 25 ccm o-Dichlorbenzol.

Zur Aufarbeitung wurden 10 g wasserfreie Soda in 100 ccm absolutem Äthanol suspendiert und unter Rühren mit der Reaktionslösung versetzt. Nach 20 Min. wurde filtriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und mit 0,2 n Natronlauge und Wasser durchgeschüttelt.

Durch Zugabe von Ligroin ließ sich die Hauptmenge der Verunreinigungen fällen. Die überstehende Lösung wurde dekantiert, unter vermindertem Druck eingeeengt und das Produkt destillativ gereinigt.

Sdp._{0,2} = 138-142 °C, Schmp. 85-91,5 °C, 7,78 g (86%)

Analysenprobe aus Ligroin, anschließend Methanol, Schmp. 94-95 °C

C₁₂H₁₀O₂NCl (235,7)

Ber. C61,15 H 4,28 N5,95 Gef. C61,64 H4,36 N5,82

2-Chlor-6-nitro-chinolin 29 ⁶⁵⁾

Aus 39,4 g (0,19 Mol) 6-Nitro-2-oxo-1-methyl-1,2-dihydro-chinolin (Schmp. 225,5-226,5 °C) und 51,5 g (0,21 Mol) BPT in 350 ccm o-Dichlorbenzol.

Das beim Abkühlen auf 0 °C aus der Reaktionslösung auskristallisierte 2-Chlor-6-nitro-chinolin wurde abgenutscht, mit Chloro-

form gewaschen und durch Umkristallisieren aus o-Dichlorbenzol gereinigt.

Schmp. 234-236,5 °C (im Schmelzröhrchen), 29,8 g (74%).

Lit.Schmp. 235 °C.⁶⁵⁾

Anmerkung

Stärker verunreinigtes 2-Chlor-6-nitro-chinolin konnte durch Destillation (Sdp. 236-237 °C/27 Torr) und anschließende Umkristallisation aus o-Dichlorbenzol gereinigt werden. 23,1 g (Schmp. 224-229 °C) ergaben 20,4 g reines 2-Chlor-6-nitro-chinolin (Schmp. 234-236,5 °C).

2,6-Dichlor-chinolin 30 ⁶⁶⁾

Aus 40,0 g (0,21 Mol) 6-Chlor-2-oxo-1-methyl-1,2-dihydro-chinolin (Schmp. 145-149 °C), 40,0 g (0,19 Mol) Phosphor-pentachlorid und 5,00 g (0,02 Mol) BPT in 400 ccm o-Dichlorbenzol.

Zur Aufarbeitung wurde auf 40 ccm eingeengt und mit der doppelten Menge eiskaltem Äthanol versetzt. Reinigung durch Destillation.

Sdp.₁₃ = 172 °C, Schmp. 148-153 °C, 20,0 g (50%).

Lit.-Schmp. 156 °C ⁶⁶⁾

2-Chlor-6-brom-chinolin 31 ⁶⁶⁾

Aus 9,46 g (39,7 mMol) 6-Brom-2-oxo-1-methyl-1,2-dihydro-chinolin (Schmp. 135-144 °C), 11,0 g (44,8 mMol) BPT in 45 ccm o-Dichlorbenzol.

Die rohen Kristalle wurden mit wenig Methanol gewaschen. Schmp. 159-162 °C, 6,00 g (62%).

Lit.-Schmp. 159-160 °C ⁶⁶⁾

2-Chlor-6-acetamino-chinolin 28 67) 68)

13,1 g (63,0 mMol) 2-Chlor-6-nitro-chinolin (Schmp. 230-234 °C) wurden in 200 ccm Aceton suspendiert und mit sorgfältig neutral gewaschenem Raney-Nickel bei Zimmertemperatur und Normaldruck hydriert.

Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wurde vom Raney-Nickel abfiltriert, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand in 45 ccm Pyridin gelöst. Zu der im Eisbad abgekühlten Pyridinlösung wurden unter Rühren bei 0-10 °C 8,80 g (115 mMol) Acetylchlorid zugetropft. Nach einstündigem Stehen wurde in das mehrfache Volumen Eiswasser eingegossen, die abgeschiedenen Kristalle in Methylenchlorid aufgenommen und die Mutterlauge mehrmals nachextrahiert. Nach Abdampfen des Methylenchlorids wurde aus 50%-igem wäßrigen Methanol umkristallisiert.

Schmp. 210,5-211,5 °C, 9,07 g (62%)

$C_{11}H_9ON_2Cl$ (220,7)

Ber. C59,87 H4,11 N12,71 Gef. C60,14 H4,26 N12,31

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Chlor-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate

mit den Substituenten $X = CH_3, C_6H_5, CO_2C_2H_5, Cl, Br$

10-30 mMol 2-Chlor-6-X-chinolin wurden nach scharfem Trocknen in 10 bis 20 ccm Äthylenchlorid heiß gelöst und unter Rühren bei 75-80 °C mit der 1,2- bis 1,5- fachen molaren Menge Triäthylxoniumfluoroborat in 5-10 ccm Äthylenchlorid versetzt. Beim Zusatz der kalten Reagenzlösung fiel die Temperatur vorübergehend um 10-15 °C ab.

Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 15-20 Min., ggf. nach Einengen der Lösung, auf 70-75 °C erhitzt. Der beim Abkühlen auf Zimmertemperatur kristallisierende Niederschlag wurde durch Zugabe von Äther oder Tetrachlormethan oder durch Abkühlen auf 0 °C bis -20 °C vermehrt. Die abgenutzten Kristalle wurden mit Äthylenchlorid unter Zusatz des gleichen Volumen Tetrachlormethan gewaschen.

2-Chlor-6-methyl-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat 33

Aus 5,15 g (29,0 mMol) 2-Chlor-6-methyl-chinolin (Schmp. 113-114 °C), 7,00 g (36,8 mMol) Triäthylxoniumfluoroborat in 20 ccm Äthylenchlorid.

Zersp. 89-102 °C, 6,81 g (80%).

Analysenprobe aus Essigester mit 40% Aceton, Schmp. 96-99 °C.

$C_{12}H_{13}N F_4Cl B$ (293,5)

Ber. C49,10 H4,46 N4,77 Cl12,08 Gef. C49,34 H4,64 N4,62 Cl11,95

2-Chlor-1-äthyl-6-phenyl-chinolinium-fluoroborat 34

Aus 2,73 g (11,4 mMol) 2-Chlor-6-phenyl-chinolin (Schmp. 106-110,5 °C), 3,20 g (16,8 mMol) Triäthylxoniumfluoroborat in 20 ccm Äthylenchlorid.

Zersp. 180- 188 °C, 3,45 g (85%)

$C_{11}H_{10}NF_4Cl B$ (355,6) Ber. Cl9,97 Gef. Cl10,07

2-Chlor-1-äthyl-6-äthoxycarbonyl-chinolinium-fluoroborat 35

Aus 4,19 g (17,8 mMol) 2-Chlor-6-äthoxycarbonyl-chinolin (Schmp. 94-95 °C), 4,70 g (24,7 mMol) Triäthylxoniumfluoroborat in 20 ccm Äthylenchlorid.

Der bereits bei der Reaktionstemperatur auskristallisierte Niederschlag wurde durch Abkühlen auf 0 °C vermehrt, abgenußt und mit wenig Äthylenchlorid gewaschen.

Zersp. 196-205 °C, 4,13 g (66%)

$C_{14}H_{15}O_2NF_4Cl B$ (235,7) Ber. Cl10,08 Gef. Cl10,16

2-Chlor-6-brom-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat 37

Aus 6,00 g (24,7 mMol) 2-Chlor-6-brom-chinolin (Schmp. 159-162 °C) und 8,30 g (4,36 mMol) Triäthylxoniumfluoroborat in 25 ccm Äthylenchlorid.

Zur Aufarbeitung wurde das Äthylenchlorid unter verminder-
tem Druck abgedampft und der Rückstand noch 10 Min. bei 60 °C
gehalten. Nach dem Abkühlen wurde in 20 ccm Methylenchlorid
aufgenommen und der Niederschlag durch Zugabe von 20 ccm
Essigester vermehrt. Vor dem Abnutschen wurde noch 20 Min.
gerührt.

Zersp. 197-203 °C, 7,01 g (79%)

$C_{11}H_{10}NF_4Cl$ Br B (358,4) Ber. Cl9,89 Gef. Cl9,73

2,6-Dichlor-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat

Aus 1,90 g (9,60 mMol) 2,6-Dichlor-chinolin (Schmp. 148 °C
-153 °C) und 2,50 g (13,2 mMol) Triäthylloxoniumfluoroborat
in 10 ccm Äthylenchlorid.

Der bei Raumtemperatur kristallisierte Niederschlag wurde
durch Einstellen in ein Kältebad (-20 °C) vermehrt, abge-
nutscht und mit wenig Äthylenchlorid gewaschen.

Zersp. 163-195 °C, 1,95 g (65%)

Das Produkt konnte nicht rein erhalten werden.

2-Chlor-6-nitro-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat 36

3,72 g (17,8 mMol) 2-Chlor-6-nitro-chinolin (Schmp. 234 °C
-236,5 °C) wurden nach feinem Pulvern und scharfem Trock-
nen in einer Schmelze aus 9,12 g (48,0 mMol) Triäthyl-
oxoniumfluoroborat und 1,4 ccm Äthylenchlorid suspendiert
und 3 Std. bei 75 °C gerührt. Nach dem Erkalten wurde das
Reaktionsgut mit 10 ccm Äthylenchlorid versetzt, noch 10 Min.
gerührt, abgenutscht und zweimal mit je 5 ccm Äthylenchlo-
rid gewaschen.

Zersp. 202-210 °C, 4,81 g (83%)

$C_{11}H_{10}O_2N_2F_4Cl$ B (324,5) Ber. Cl10,93 Gef. Cl11,01

2-Chlor-6-(α -äthoxy-äthyliden-ammonio)-1-äthyl-chinolinium-bis-fluoroborat 38

7,23 g (32,8 mMol) 2-Chlor-6-acetamino-chinolin (Schmp. 210 °C -210,5 °C) wurden bei 65 °C in 75 ccm Äthylenchlorid suspendiert und unter Rühren mit 12,45 g (65,5 mMol) Triäthylxoniumfluoroborat portionsweise versetzt. Nach 40 Min. wurde auf 0 °C abgekühlt, abgesaugt und die gewonnenen Kristalle mit wenig Äthylenchlorid/Methylenchlorid gewaschen.

Zersp. ab 140 °C ^{a)}, 13,8 g (93%)

C₁₅H₁₉ON₂F₈Cl B₂ (452,4) Ber. Cl7,84 Gef. Cl7,86

a) Ein kristallines Zersetzungsprodukt schmilzt bei 200-220 °C.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Azido-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborate

mit den Substituenten X = CH₃, C₆H₅, Cl, Br

8-15 mMol 2-Chlor-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborat werden bei Zimmertemperatur in 10-20 ccm Methanol suspendiert und unter Rühren mit der molaren Menge Natriumazid in einer Portion versetzt. Nach 15 Min. wird auf 0 °C abgekühlt, noch 5-10 Min. gerührt und abgesaugt.

Zum Umkristallisieren eignet sich Äthylenchlorid oder wenig Acetonitril in Kombination mit Essigester. Methanol bringt oft nicht den gewünschten Reinigungseffekt.

Variante der allgemeinen Vorschrift

X = CO₂C₂H₅, (NH₂)

5-10 mMol 2-Chlor-1-äthyl-6-X-chinolinium-fluoroborat werden bei 0-5 °C in eine Lösung der 3-bis 4-fachen molaren Menge Natriumazid in 5-20 ccm Pufferlösung (aus gleichen Volumina 0,1 molarer wässriger Phosphatpufferlösung, pH = 6,88, und Methanol) unter Rühren eingetragen. Nach 15 Min. wird

die Lösung unter vermindertem Druck auf die Hälfte eingeengt, mit etwa der 10- fachen molaren Menge Natriumfluoroborat versetzt und auf 0 °C abgekühlt. Das abgenutzte und getrocknete Rohprodukt wird durch längeres Schütteln in 25-50 ccm Benzol vorgereinigt und in der angegebenen Weise umkristallisiert.

2-Azido-6-methyl-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat 51

Aus 3,58 g (12,2 mMol) 2-Chlor-6-methyl-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat (Zersp. 89-102 °C) und 0,825 g (12,7 mMol) Natriumazid in 10 ccm Methanol. Das Rohprodukt wurde mit wenig wäbrigem Methanol gewaschen.

Zersp. 162-163,5 °C, 2,20 g (60%), weiße Kristalle.

Analysenprobe aus Tetrachlormethan unter Zusatz von 15% Dimethylformamid, Zersp. 165-166,5 °C.

$C_{12}H_{13}N_4F_4B$ (300,1)

Ber. C48,03 H4,37 N18,67 Gef. C48,14 H4,56 N18,73

2-Azido-1-äthyl-6-phenyl-chinolinium-fluoroborat 52

Aus 2,91 g (8,20 mMol) 2-Chlor-1-äthyl-6-phenyl-chinolinium-fluoroborat (Zersp. 180-188 °C) und 0,555 g (8,54 mMol) Natriumazid in 25 ccm Methanol. Umkristallisation aus Essigester unter Zusatz von Acetonitril.

Zersp. 191-194 °C, 1,63 g (55%), blaßgelbe Kristalle

Analysenprobe aus Äthylenchlorid, Zersp. 193-196 °C

$C_{17}H_{15}N_4F_4B$ (362,2)

Ber. C56,38 H4,16 N15,47 Gef. C56,39 H4,44 N15,05

2-Azido-1-äthyl-6-äthoxycarbonyl-chinolinium-fluoroborat 54

Aus 0,590 g (1,68 mMol) 2-Chlor-1-äthyl-6-äthoxycarbonyl-chinolinium-fluoroborat (Zersp. 196-205 °C) und 0,280 g

(4,30 mMol) Natriumazid in 5 ccm methanolisch wäßriger Phosphatpufferlösung. Umkristallisation durch Lösen in wenig Acetonitril und Zugabe von heißem Essigester und Benzol.

Zersp. 174-178 °C, 0,277 g (46%), weiße Kristalle.

$C_{14}H_{15}O_2N_4F_4B$ (358,1)

Ber. C46,95 H4,22 N15,65 Gef. C46,77 H4,16 N15,02

2-Azido-6-amino-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat 55

Aus 2,41 g (5,30 mMol) 2-Chlor-6-(α -äthoxy-äthyliden-ammonio-) 1-äthyl-chinolinium-bis-fluoroborat in 10 ccm Pufferlösung und 1,36 g (20,9 mMol) Natriumazid. Umkristallisiert wurde aus Essigester/Acetonitril, Zersp. 150-158 °C, gelbe, äußerst lichtempfindliche Kristalle, 0,395 g (25%).

Analysenprobe aus Essigester/Acetonitril, Zersp. 150-158 °C.

$C_{11}H_{12}N_5F_4B$ (301,1)

Ber. C43,89 H4,02 N23,26 Gef. C43,93 H4,04 N23,11

6-Chlor-2-azido-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat 56

Aus 3,14 g (10,0 mMol) 2,6-Dichlor-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat (Zersp. 167-175 °C) und 0,650 g (10,0 mMol) Natriumazid in 10 ccm Methanol. Das Rohprodukt wurde mit wenig wäßrigem Methanol gewaschen.

Zersp. 197-202,5 °C, 2,57 g (80%), weiße Kristalle.

Analysenprobe aus Äthylenchlorid, Zersp. 200-205 °C.

$C_{11}H_{10}N_4F_4Cl$ B (320,5)

Ber. C41,22 H3,14 N17,48 Gef. C41,08 H3,09 N16,96

6-Brom-2-azido-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat 57

Aus 5,40 g (15,1 mMol) 2-Chlor-6-brom-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat (Zersp. 197-204 °C) und 1,02 g (15,6 mMol) Na-

triumazid in 20 ccm Methanol. Umkristallisiert wurde durch Lösen in wenig Acetonitril und Zugabe von 18 ccm heißem Essigester.

Zersp. 202,5-205,5 °C, 2,70 g (49%), weiße Kristalle.

Analysenprobe aus Methanol, Zersp. 202,5-206 °C.

$C_{11}H_{10}N_4F_4Br$ B (365,0)

Ber. C36,19 H2,76 N15,35 Gef. C36,63 H3,08 N14,97

6-Nitro-2-benzoylhydrazono-1-äthyl-1,2-dihydro-chinolin 42

4,09 g (30,0 mMol) Benzoylhydrazin wurden in 50 ccm Äthanol suspendiert und bei Zimmertemperatur unter Rühren mit 4,80 g (14,9 mMol) 2-Chlor-6-nitro-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat (Zersp. 202-210 °C) versetzt. Nach einstündigem Rühren wurden 180 ccm 2n Ammoniakwasser portionsweise unter Schütteln zugefügt, die Kristalle abgenutscht, mit reichlich Wasser gewaschen und getrocknet.

Zur Reinigung wurde mit 180 ccm Aceton digeriert, die filtrierte Lösung eingedampft und das Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert.

Schmp. 208-209 °C, 3,00 g (60%), rote Kristalle.

Analysenprobe aus Toluol, Schmp. 210-211,5 °C.

$C_{18}H_{16}O_3N_4$ (336,4) Ber. C64,27 H4,80 Gef. C64,14 H5,11

6-Nitro-2-azido-1-äthyl-chinolinium-fluoroborat 44 51) 52)

2,51 g (7,50 mMol) 6-Nitro-2-benzoylhydrazono-1-äthyl-1,2-dihydro-chinolin (Schmp. 208-209 °C) wurden in 15 ccm Wasser suspendiert, mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 0 °C wurde filtriert, auf 15 ccm eingeeengt, bei 2-3 °C unter Temperaturkontrolle und Rühren 0,620 g (9,00 mMol) Natriumnitrit langsam zugegeben und anschließend sofort mit

4,20 g (38,6 mMol) Natriumfluoroborat versetzt. Umkristallisation aus Äthylenchlorid unter Zusatz von Essigester.

Zersp. 195-200 °C, 0,720 g (29%), weiße Kristalle.

Analysenprobe aus Äthylenchlorid, Zersp. 196-200 °C.

$C_{11}H_{10}O_2N_5F_4B$ (331,1)

Ber. C39,90 H3,05 N21,16 Gef. C40,19 H3,03 N20,81

Polarographische Messungen

Apparatur

Polarograph: Polarecord E 261 R mit Rapidstand E 354 S der Fa. Metrohm, Herisau, Schweiz. 69)

Aufnahme der Polarogramme

0,09-0,11 mMol Depolarisator wurden in einem Meßkolben unter Zusatz von 20 ccm Stamppufferlösung auf 100 ccm aufgefüllt. (Destilliertes Wasser).

30 ccm der fertigen Lösung wurden in die thermostatisierte Meßzelle pipettiert, 10 Min. mit Reinststickstoff gespült und das Polarogramm bei regulierter Tropfzeit ($t_f = 0,16$ sec) und einem Spannungsvorschub von 1 V/Min. aufgenommen. Zusatz eines Maximumdämpfers war nicht erforderlich. Gemessen wurde ohne elektrische Dämpfung der Stromzacken, gegen eine Silber-Silberchlorid-Elektrode in gesättigter KCl-Lösung als Vergleichselektrode.

Ermittlung des Halbstufenpotentials

Das Halbstufenpotential wurde durch Anlegen der Tangenten a) aus dem Polarogramm ermittelt. Die angegebenen Meßwerte wurden stets aus 6-8 Einzelbestimmungen gemittelt. Die Abweichungen der Einzelmesswerte vom Mittelwert betrugen ± 3 mV.

a) siehe Kapitel I.C.1

Korrektur der Meßergebnisse

Auf Grund des inneren Widerstands W_i der Analysenlösung und des dadurch verursachten Potentialabfalls bedürfen die gemessenen Potentialwerte einer Korrektur. Die inneren Widerstände wurden mit einer Wechselstrommeßbrücke bei 1000 Hz ermittelt. Sie liegen unter Polarographierbedingungen zwischen $0,6 \text{ k}\Omega$ ($2n \text{ H}_2\text{SO}_4$) und $4,1 \text{ k}\Omega$ (Puffer, $\text{pH} = 6,88$).

$$E_{1/2} = E_{1/2}^{\text{gem}} + i_{1/2} \cdot W_i$$

$E_{1/2}$ bzw. $E_{1/2}^{\text{gem}}$ (mV) bedeuten das korrigierte bzw. gemessene Halbstufenpotential, $i_{1/2}$ (μA) die Stromstärke beim Halbstufenpotential.

Puffer konstanter Ionenstärke

Die Ionenstärke μ der Pufferlösungen wurde unter Berücksichtigung der Depolarisatorkonzentration und Vernachlässigung der Säuredissoziation nach der Beziehung $\mu = 1/2 \sum c_i z_i^2$ berechnet. Die Ionenstärke der Stammpufferlösungen betrug dann $\mu = 0,245$ (Mol/Liter), die Ionenstärke der Analysenlösung (nach Verdünnen des Puffers im Verhältnis 20:100 und Zugabe des Depolarisators) $\mu = 0,05$.

Puffer, $\text{pH} = 6,88$

6,805 g (0,05 Mol) KH_2PO_4 , 17,908 g (0,05 Mol) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ und 2,1308 g (0,015 Mol) Na_2SO_4 auf 1 Liter Stammlösung.

Puffer, $\text{pH} = 6,60$

8,165 g (0,06 Mol) KH_2PO_4 , 14,326 g (0,04 Mol) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ und 3,078 g (0,0217 Mol) Na_2SO_4 auf 1 Liter Stammlösung.

Puffer, $\text{pH} = 4,46$

3,003 g (0,05 Mol) Eisessig, 6,805 g (0,05 Mol) Natriumacetat $\cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ und 9,233 g (0,065 Mol) Natriumsulfat auf 1 Liter Stammlösung.

Puffer, pH = 2,42

13,609 g (0,100 Mol) KH_2PO_4 , 6,809 g (0,05 Mol) KHSO_4 und
2,131 g (0,015 Mol) Na_2SO_4 auf 1 Liter Stammlösung.

Puffer, pH = 2,21 .

8,170 g (0,06 Mol) KHSO_4 und 8,760 g (0,0617 Mol) Na_2SO_4
auf 1 Liter Stammlösung.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dozent Dr. H. B a l l i, danke ich herzlich für sein stetes Wohlwollen, die fördernde Unterstützung und wertvolle Anregungen und Diskussionen bei der Durchführung dieser Arbeit.

Dem Fonds der Chemischen Industrie bin ich für ein Stipendium, das mir im letzten Jahr gewährt wurde, der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik für die freundliche Überlassung von Chemikalien zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf

Ich wurde am 27.7.1936 in Schweidnitz/Schlesien als Sohn des Kaufmanns Helmut Schelz und seiner Ehefrau Herta, geb. Czaja geboren. Mein Vater starb 1939.

Die Grundschule besuchte ich von Herbst 1942 bis Winter 1944 in meiner Geburtsstadt und nach der Vertreibung aus Schlesien von Herbst 1946 bis Ostern 1948 in Hann. Münden.

Die höhere Schule besuchte ich von 1948 bis 1957 in Hann. Münden, ab 1950 die altsprachliche Abteilung.

Ab Sommersemester 1957 war ich in Mainz zum Chemiestudium immatrikuliert. Dort legte ich am 2.6.1960 das Diplom-Vorexamen und im November 1962 das mündliche Diplomexamen ab. Zur Diplomarbeit folgte ich Herrn Dozent Dr. W. Kirmse nach Marburg. Das Thema lautete: "Bicyclische Amine durch 1,4-Verkettung von Piperazin".

Die vorliegende Arbeit fertigte ich unter der Leitung von Herrn Dozent Dr. H. Balli von Juni 1964 bis Juni 1966 am physikalisch-chemischen Institut der Philipps-Universität in Marburg an.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten: Baier, Geilmann, Horner, Kämmerer, Kern, Kirmse, Klumb, Kollath, Meyerhoff, G.V. Schulz, Straßmann, Stuart (in Mainz) Balli, Bär, Kirmse, Kuhn, Musso, Schmid, Starke (in Marburg)

